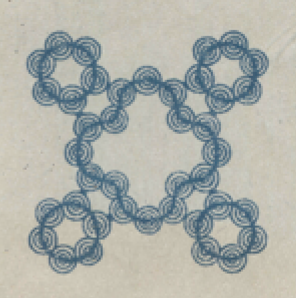
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

МОЛЕКУЛЫ И ИХ СТРОЕНИЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1955

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

МОЛЕКУЛЫ И ИХ СТРОЕНИЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва · 1955 · Ленинград

Ответственный редактор
профессор *Н. Д. СОКОЛОВ*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга посвящена одной из важнейших проблем современной физики и химии — строению молекул. Задача книги состоит в том, чтобы ознакомить читателя — не специалиста в этой области — с основными представлениями о строении молекул и физическими методами его исследования. Главное внимание уделено именно физическим свойствам молекул — без их понимания невозможно разобраться в проблемах химической реакционной способности, о которых следует писать особо. Вопросы, относящиеся к строению молекул, сложны, популярное их изложение встречает значительные трудности. О том, в какой мере удалось эти трудности преодолеть, будет судить читатель. Значительно более подробное изложение тех же вопросов, прёдназначенное для химиков и физиков, содержится в моей книге „Строение и физические свойства молекул", выпускаемой Издательством Академии Наук СССР.

Приношу глубокую благодарность всем товарищам, прочитавшим книгу в рукописи, за ценные критические замечания.

Глава I

АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

Введение

> ... Тела иль начала вещей представляют собою
> Или являют они собранье частиц изначальных.
> Эти начала вещей ничему не под силу разрушить ...
> ... Первоначала вещей, таким образом, просты и плотны,
> Стиснуты будучи крепко сцепленьем частиц наименьших,
> Но не являясь притом скопленьем отдельных частичек,
> А отличаясь скорей вековечной своей простотою.
> И ничего ни отторгнуть у них, ни уменьшить природа
> Не допускает уже, семена для вещей сберегая.

Так писал о мельчайших частицах вещества — атомах — римский поэт и философ Лукреций Кар[1] (94—51 гг. до н. э.), излагающий в блестящей поэтической форме атомистические воззрения древнегреческих философов-материалистов Демокрита и Эпикура.

Все вещи состоят из предельно простых мельчайших твердых частиц — атомов — и пустоты, в которой эти атомы движутся. „Первоначала вещей" Лукреция наделены постоянным движением. Это невидимое движение

[1] Тит Лукреций Кар. О природе вещей, перевод Ф. А. Петровского.

атомов служит причиной движений тел, доступных человеческим чувствам, в частности воды и воздуха:

. . . телам изначальным, конечно,
Вовсе покоя нигде не дано в пустоте необъятной.
Наоборот: непрерывно гонимые разным движеньем,
Частью далеко они отлетают, столкнувшись друг с другом,
Частью ж расходятся врозь на короткие лишь расстоянья . . .
. . . Сложностью самих фигур своих спутаны будучи цепко,
Мощные корни камней и тела образуют железа
Стойкого, также как всё остальное подобного рода . . .
. . . Знай же: идет от начала всеобщее это блужданье.
Первоначала вещей сначала движутся сами,
Следом за ними тела из малейшего их сочетанья,
Близкие, как бы сказать, по силам к началам первичным,
Скрыто от них получая толчки, начинают стремиться
Сами к движенью, затем понуждая тела покрупнее.
Так, исходя от начал, движение мало-помалу
Наших касается чувств и становится видимым также
Нам и в пылинках оно, что движутся в солнечном свете,
Хоть незаметны толчки, от которых оно происходит.

В гекзаметрах Лукреция отражены гениальные догадки мыслителей древности. Но какой долгий путь борьбы и исканий прошла наука, прежде чем удалось точными опытами доказать реальное существование атомов и молекул и изучить их строение! Атомистические воззрения на природу вещей развивались на протяжении всей истории физики и химии. Развитие атомистики шло в борьбе материализма с идеализмом и каждое крупное открытие в области свойств и строения атомов и молекул означало новую победу единственно научного, материалистического мировоззрения.

Древние атомисты признавали объективное, материальное существование мельчайших частиц — атомов, из которых построены все тела. Атомы античных ученых неделимы, атомы различных веществ разнятся друг от друга размерами и формой (Демокрит), а также весом, на что впервые указал Эпикур. В течение многих столетий достижения античной науки были забыты, человеческая мысль томилась в оковах богословия, проблески истины тонули в мутных волнах мистики и схоластики. На протяжении всего существования феодального общества естествознание развивалось крайне медленно. Вплоть до XVII в. не было подлинной научной химии; отдельные открытия алхимиков терялись среди бесчисленных попыток найти философский камень и другие волшебные средства. Атомистика древних была совершенно отброшена в этот период, тянувшийся не менее тысячи лет. Богословие, подменявшее в средние века науку, канонизировало натурфилософию Аристотеля, отрицавшего существование атомов. И только в эпоху Возрождения возникло научное естествознание, физика и химия, а с ними возродились атомистические представления, но уже на новой, не умозрительной,. а экспериментальной основе.

Великие физики и химики XVII в. — Гассенди, Бойль, Ньютон — вернулись к представлениям Демокрита и Эпикура, признававшим существование неделимых и неизменных атомов, обладающих определенной (шаровидной) формой и массой и способных к механическому движению. При помощи таких представлений Бойль пытался объяснить химические свойства тел, а Ньютон — природу света. Но наука шла вперед, открывала новые явления, в частности электрические и магнитные, которые никак не удавалось объяснить на основе одного лишь механического движения атомов. Для объяснения этих явлений были предложены различные невесомые жидкости — флюиды: теплород, электрические жидкости, световой эфир. Эти вещества, фигурировавшие в физике XVIII в., оказывались лишенными одного из важнейших свойств материи — массы. А флогистон, с помощью которого химики XVIII в. пытались объяснить реакции горения и окисления, оказывался наделенным даже отрицательным весом.

Физическая наука начала XVIII в. переживала острый кризис — в ней боролось несколько точек зрения, несколько мировоззрений. Одни из них были атомистические, но ограничивались, однако, своим механистическим, метафизическим подходом к новым явлениям. Механистическая атомистика мешала пониманию качественного своеобразия различных физических явлений. Другие, противостоявшие им учения о флюидах отмечали это своеобразие, но, предлагая для каждого явления особую невесомую жидкость, разрывали связь различных физических движений друг с другом. В то же время идеалистическая философия заменяла материальные атомы мельчайшими духовными неделимыми сущностями — „монадами“ (Лейбниц).

Однако, отказавшись от средневековой догматики и руководствуясь опытом как источником познания, наука XVIII в. нашла выход из этого кризиса.

Развитие техники настоятельно требовало правильного понимания сущности не только механических, но и тепловых, а в дальнейшем и электрических и даже химических явлений. Ученые XVIII в. провели громадную работу в области физики и химии; эта работа легла в основу всего дальнейшего развития науки. Очень важное место в науке этой эпохи принадлежит М. В. Ломоносову, в трудах которого с особенной четкостью выразилось атомно-молекулярное понимание физических и химических явлений.

Химия и физика М. В. Ломоносова

Ломоносов был последовательным материалистом. Он исходил из признания реального существования атомов, считал познаваемой их природу. Атомы наделены непрерывным движением. Эти положения сами по себе не были новыми по сравнению с идеями древних. Но в атомистике Ломоносова содержатся существенно новые положения, легшие в основу современной науки.

Ломоносов открыл основной закон химии — закон сохранения массы вещества. В этом законе — ключ к объяснению самых разнообразных химических и физических явлений с помощью атомистических пред-

ставлений. И второе: Ломоносов в своих исследованиях последовательно развивал атомно-молекулярные представления, основанные на понятии о молекуле как наименьшей частице, являющейся носителем химических свойств вещества, представляющей собою систему из многих атомов.[1]

В 1741 г. Ломоносов написал диссертацию „Элементы математической химии“. С большой строгостью и ясностью изложены в этом труде основные положения учения об атомах и молекулах, сохранившие свое значение и поныне:

„Элемент (атом, — *М. В.*) есть часть тела, не состоящая из каких-либо других меньших и отличающихся от него тел“.

„Корпускула (молекула, — *М. В.*) есть собрание элементов, образующее одну малую массу“.

„Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом“.

„Корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе; от этого зависит бесконечное разнообразие тел“.

„Смешанное тело есть то, которое состоит из двух или нескольких различных начал, соединенных между собою так, что каждая отдельная его корпускула имеет такое же отношение к частям начал, из которых она состоит, как и все смешанное тело к целым отдельным началам“.

„Химия — наука об изменениях, происходящих в смешанном теле, поскольку оно смешанное“.

„Изменения смешанного тела происходят... посредством движения“.[2]

Работы Ломоносова и его современников легли в основу перехода к научной атомистике в химии.

В отличие от атомов молекула делима в химических процессах, сводящихся, главным образом, к превращению одних молекул в другие. Молекула качественно отлична от атома; переход от атома к молекуле означает суще-

---

[1] Понятие „молекула“ было впервые введено Гассенди.

[2] М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 1, М.—Л., 1950, стр. 65, 79, 81.

ственное качественное изменение: „...масса состоит из одних молекул, но она представляет собой нечто по существу отличное от молекулы, как и последняя в свою очередь есть нечто отличное от атома".[1] „Молекула,.. это — «узел» в бесконечном ряду делений, узел, который не замыкает этого ряда, но устанавливает качественную разницу. Атом, который прежде изображался как предел делимости, теперь — только отношение".[2]

М. В. Ломоносов, исходя из глубоких идей сохранения вещества и движения, из представления об атомно-молекулярном строении тел, последовательно развивал объяснение особенностей твердого, жидкого и газообразного состояния вещества и теорию тепловых явлений. Ломоносов является одним из авторов кинетической теории теплоты: „Теплота состоит во внутреннем движении материи", — говорит гениальный ученый в своем труде „Размышления о причине теплоты и холода". Это представление конкретизируется в полном соответствии с данными, непосредственно полученными только в XX в. „Внутреннее движение мы представляем себе происходящим трояким образом: 1) нечувствительные (т. е. недоступные непосредственному человеческому чувственному восприятию, — *М. В.*) частицы непрерывно изменяют место, или 2) вращаются, оставаясь на месте, или, наконец, 3) непрерывно колеблются взад и вперед...".[3] Ломоносов считал, что теплота определяется преимущественно вращательным движением; в настоящее время мы знаем, что все три вида движений определяют тепловые явления.

Ломоносов сознательно руководствовался при характеристике химических превращений важнейшим свойством материи — массой. Пользуясь точным взвешиванием, Ломоносов открыл закон сохранения вещества: „Делал опыт в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от чистого жару, — писал он. — Оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без

---

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., 1952, стр. 40.

[2] К. Маркс и Ф. Энгельс, Избранные письма, 1949, стр. 187.

[3] М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 2, 1951, стр. 15.

пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в равной мере".

Речь идет об опыте по окислению свинца, которым Ломоносов впервые показал, что „нет никакого сомнения, что частички воздуха, непрерывно текущего над обжигаемым телом, соединяются с ним и увеличивают вес его" (письмо Ломоносова к Эйлеру, 1747 г.).

Так был объяснен процесс окисления и одновременно изгнан из химии фантастический флогистон.

До работ Ломоносова полагали, что окисление — это выделение флогистона, а свинец есть соединение свинцовой окалины с флогистоном, окалина же — „дефлогистированный" свинец. В теории флогистона реальные отношения вещей были поставлены на голову и только Ломоносов сумел правильно объяснить эти отношения.

Эти же опыты послужили для Ломоносова доказательством всеобщего закона сохранения.

„...все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается у чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется какому-нибудь телу, столько же теряется у другого... Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правило движения; тело, которое своим толчком возбуждает другое к движению, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому, им двинутому".[1]

Физика и химия Ломоносова строились на единой молекулярно-атомистической основе. Это позволило ему предвосхитить достижения современной физической химии растворов, объяснить множество явлений, ранее остававшихся непонятными.

И прав был Ломоносов, когда восклицал в своем переводе Горация:

Я знак бессмертия себе воздвигнул
Превыше пирамид и крепче меди,
Что бурный Аквилон сотреть не может,
Ни множества веков, ни едка древность.
Не вовсе я умру; но смерть оставит
Велику часть мою, как жизнь скончаю.

---

[1] М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 2, 1951, стр. 183—185.

Основные законы химии

Ломоносов шел впереди своего времени, его мысль далеко обгоняла научные представления современников. Только в наши дни удалось оценить по заслугам труды замечательного ученого.

Вслед за работами Ломоносова, вслед за дальнейшим развитием атомно-молекулярной теории в трудах Лавуазье начался быстрый рост химической науки. Именно атомно-молекулярное учение дало возможность такого развития, дало руководящие научные идеи. Первым основным законом химии явился открытый Ломоносовым закон сохранения вещества, закон сохранения массы. В трудах Ломоносова содержалась формулировка и второго основного закона химии — закона постоянства состава. Этот закон гласит, что весовые отношения элементов в данном химическом соединении постоянны независимо от способа его получения. На языке атомистики это означает, что молекулы данного вещества всегда состоят из определенного числа определенных атомов.

Следующим крупным шагом в создании теоретической химии и, тем самым, в развитии атомно-молекулярного учения явилось открытие Дальтоном закона кратных отношений, который гласит: если два элемента образуют друг с другом два или несколько соединений, то весовые количества одного из этих элементов, соединенные с одним и тем же количеством другого элемента в различных соединениях, относятся друг к другу как целые и притом обычно небольшие числа. Так, например, азот образует с кислородом пять различных соединений — окислов. В этих соединениях на 16 весовых частей кислорода приходится:

в закиси азота	— 28	частей	азота,
в окиси азота	— 14	„	„
в азотистом ангидриде	— $^{28}/_{3}$	„	„
в двуокиси азота	— 7	„	„
в азотном ангидриде	— $^{28}/_{5}$	„	„

Отношения количеств азота, соединяющихся с одним и тем же количеством кислорода в этих соединениях, равны соответственно 2, 1, $^{2}/_{3}$, $^{1}/_{2}$, $^{2}/_{5}$.

Дальтон пришел к своему открытию на основе атомно-молекулярной теории. Действительно, понять закон кратных отношений можно только с помощью представлений об атомах и молекулах. Простые кратные отношения весовых количеств элемента в разных его соединениях означают, что в химических соединениях один атом одного элемента может быть соединен с одним, двумя, тремя и т. д. атомами другого элемента. Написанные нами отношения для окислов азота показывают, что состав этих соединений таков (мы пользуемся современными обозначениями):

$$N_2O,\ NO,\ N_2O_3,\ N_2O_4,\ N_2O_5.$$

Отношение весовых количеств одновременно указывает на относительные атомные веса элементов. Правда, из закона кратных отношений эти веса можно узнать лишь с точностью до постоянного множителя. Однако в дальнейшем химия научилась определять относительные веса атомов с большой точностью. Дальтон показал, что атомный вес является одним из важнейших свойств атомов.

Атомистика Дальтона была крупным шагом вперед в развитии химии. „В химии, благодаря в особенности дальтоновскому открытию атомных весов, мы находим порядок, ... и систематический, почти планомерный натиск на незавоеванные еще области, сравнимый с правильной осадой какой-нибудь крепости," — говорит Энгельс.[1] В законе кратных отношений находит свое выражение общее положение диалектики — закон перехода количества в качество. „Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава".[2] Приведенный пример окислов азота служит прекрасной иллюстрацией этому закону: „А что сказать о различных пропорциях, в которых кислород соединяется с азотом... и из которых каждая дает тело, качественно отличное от всех других тел! Как отличен веселящий газ (закись азота N_2O) от азотного ангидрида (пятиокиси азота N_2O_5)! Первый — это газ, второй, при обыкновен-

---

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., 1952, стр. 83.
[2] Там же, стр. 41.

ной температуре — твердое кристаллическое тело. А между тем все отличие между ними по составу заключается в том, что во втором теле в пять раз больше кислорода, чем в первом, и между обоими расположены еще три других окисла азота (NO, N_2O_3, NO_2), которые все отличаются качественно от них обоих и друг от друга".[1]

Преодолевая серьезные затруднения, связанные с первоначальной неопределенностью атомных весов, химическая наука всей логикой своего развития была приведена к четкому понятию о молекуле как наименьшей частице данного вещества, участвующей в химических реакциях и состоящей из определенного числа атомов определенных элементов. Мы уже указывали, что это понятие было введено еще Ломоносовым. К нему самому могут быть отнесены его же слова:

О вы, которых быстрый зрак
Пронзает книгу вечных прав,
Которым малой вещи знак
Являет естества устав...

Однако для окончательного утверждения атомно-молекулярной теории потребовались долгие годы напряженной экспериментальной работы физиков и химиков. На этом пути важной вехой было открытие Гей-Люссака (1808 г.), показавшего, что закон кратных отношений справедлив не только для весовых количеств, но и для объемов реагирующих газов: газы реагируют друг с другом или равными объемами или объемами, находящимися между собой в простых кратных отношениях. Смысл этого закона, очевидно, состоит в том, что в равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул. Это было показано в 1811 г. Авогадро. Однако прошло еще около 50 лет, пока представления об атомах и молекулах получили общее признание среди химиков. В 1860 г. в Карлсруэ (Германия) состоялся Всемирный съезд химиков, на котором итальянский химик Канницаро выступил с научным определением понятия молекулы. Вот что писал Д. И. Менделеев, бывший участником этого съезда:

---

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., 1952, стр. 41.

„Предложены были для решения многие вопросы: вопрос о различии частицы (молекулы, — *М. В.*), атома, эквивалента, вопрос о величинах атомистического веса...

„4 сентября 1860 г. была вынесена резолюция такого содержания:

«Предлагается принять различие понятий о частице (молекуле) и атоме, считая частицей количество тела, вступающее в реакцию и определяющее физические свойства и считая атомом наименьшее количество тела, заключающегося в частицах». При голосовании за резолюцию большинство подняло руки.

« — Кто против? Робко поднялась одна рука и опустилась...»".

Химики условились считать атомным весом число, показывающее, во сколько раз атом данного элемента тяжелее $^1/_{16}$ доли веса атома кислорода. Было решено пользоваться при расчетах величинами „грамм-атом" и „грамм-молекула" (моль), равными атомному или молекулярному весу вещества, выраженному в граммах. Исходя из закона Авогадро установили, что одна грамм-молекула любого газа занимает объем 22.4 л при 0° и атмосферном давлении. Это значит, что 22.4 л кислорода весят 32 г (в одной молекуле кислорода O_2 содержится два атома с весом 16), 22.4 л хлористого водорода HCl — 36.5 г (атомный вес хлора 35.5, водорода 1.0008), и т. д.

Ученые не видели и не имели средств увидеть отдельные атомы и молекулы. Во всяком химическом процессе участвует громадное число атомов и молекул. Но, изучая явления, происходящие в макроскопических совокупностях атомов и молекул, химия пришла к однозначному выводу об их реальном существовании и нашла простой способ определения относительных весов этих частиц.

Атомно-молекулярное учение в химии привело к двум крупнейшим открытиям.

В 60-х годах прошлого века Александр Михайлович Бутлеров создал теорию химического строения, давшую ключ к пониманию строения молекул. Немного позднее Дмитрий Иванович Менделеев открыл наиболее общий для химии периодический закон, обосновавший и обобщивший все основные факты, добытые химической наукой,

и лежащий в основе современной теории строения атома. Об этих открытиях мы будем говорить в последующих главах.

Таким образом, химия уже во второй половине прошлого века научилась познавать состав и строение молекул, и только идеалисты и метафизики могли отрицать реальное их существование.

Как же развивалась атомно-молекулярная теория в физической науке?

Молекулы в физике

Ломоносов был одновременно и физиком и химиком; он отчетливо понимал тесную связь, существующую между физикой и химией. Эти две науки, по словам Ломоносова, „одна без другой в совершенстве быть не могут". „Мы не сомневаемся, — писал он, — что можно легче распознать скрытую природу тел, если мы соединим физические истины с химическими".[1] Эти положения вытекают именно из атомно-молекулярной теории: поскольку все тела состоят из атомов и молекул и физические и химические свойства тел должны определяться строением и свойствами этих частиц и физические истины надлежит соединять с химическими.

Научное мировоззрение крупнейших химиков последующего периода — Лавуазье, Дальтона, Берцелиуса — было до некоторой степени ограниченным. Уровень развития науки не позволял им подняться до широких обобщений и распространить атомно-молекулярное учение в химии и на физические явления. Химические факты давали более непосредственные сведения об атомах и молекулах, чем физические.

Неспособность химических атомистов распространить атомистику на физические явления тормозила развитие физической науки и обедняла самую атомно-молекулярную теорию. В течение длительного времени многие химики считали атомы и молекулы не объективной реальностью, но всего лишь рабочей гипотезой. Герцен писал об атомах в 40-х годах прошлого века: „Принимая их, вас предупреждают обыкновенно на пер-

---

[1] М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 2, 1951, стр. 223.

вой странице,.. что их принимают только для удобства. Таким ленивым приниманием они сами уронили свою теорию; они виноваты в том, что прошедшая философия нападала на атомизм с злым ожесточением... Это можно назвать цинизмом в науке...".[1]

После работ Менделеева и Бутлерова по существу уже не было места сомнениям в существовании атомов и молекул, но еще в конце XIX в. Оствальд проповедовал идеалистическую энергетику, отрицавшую их реальность. Недаром В. И. Ленин назвал Оствальда мелким философом,[2] хотя и признавал его крупным химиком. Отрицание реальности атомов и молекул, принятие их всего лишь в качестве „удобной рабочей гипотезы" характерно для идеалистической махистской натурфилософии.

Атомно-молекулярная теория возродилась в физике тепловых явлений в середине прошлого века благодаря трудам Джоуля, Клаузиуса, Максвелла, Больцмана и других ученых. Их работами был окончательно отвергнут теплород и построена количественная теория тепловых свойств газов, рассматриваемых как совокупность хаотически движущихся частиц.

Молекулярно-кинетическая теория показала, что давление газа на стенки сосуда, в котором он находится, сводится к ударам молекул об эти стенки, что температура газа связана со средней скоростью движения молекул, из которых состоит газ. Рассмотрим кубический сосуд, заполненный газом, состоящим из отдельных молекул, обладающих массой m (рис. 1). Молекулы движутся хаотически. Так как все направления движения молекул равноправны, то вдоль каждого из трех ребер куба движется одинаковое число молекул. Поэтому, если общее число молекул в кубе равно N, то вдоль каждого ребра движется $N/3$ молекул. Каждая молекула между двумя последовательными ударами о данную грань пробегает путь до противоположной грани и обратно, равный $2l$, где l — длина ребра куба. Поэтому, если средняя скорость молекул равна u, время между двумя последова-

---

[1] А. И. Герцен, Избранные философские произведения, т. 1. М., 1945, стр. 104, 105.

[2] В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 256.

тельными ударами о данную грань равно $2l/u$, и, значит число ударов данной молекулы о данную грань в одну секунду равно $u/2l$, а число ударов всех молекул в одну секунду равно $N/3 \times u/2l$.

При каждом ударе молекула прилетает к стенке со скоростью u и упруго отражается от нее с равной по величине и противоположной по направлению скоростью. Поэтому изменение количества движения одной молекулы при ударе, равного произведению массы молекулы m на скорость, составит $mu-(-mu)=2mu$, а общее изменение количества движения за одну секунду всех ударяющихся о стенку молекул равно

$$2mu \cdot \frac{N}{3} \cdot \frac{u}{2l} = \frac{Nmu^2}{3l}.$$

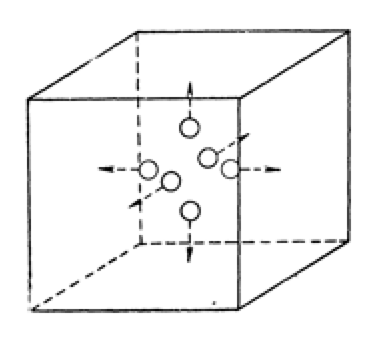


Рис. 1. К выводу кинетической формулы давления.

Это количество движения передается в течение одной секунды стенке и, следовательно, выражает силу, с которой газ давит на стенку

$$f = \frac{Nmu^2}{3l}.$$

Давление газа, равное силе, действующей на единицу площади стенки, составляет

$$p = \frac{f}{l^2} = \frac{Nmu^2}{3l^3} = \frac{Nmu^2}{3V},$$

где V — объем куба.

Если сосуд вмещает грамм-молекулу газа, то $N=N_A$ — число молекул в грамм-молекуле. Опыт приводит к следующей связи между давлением p, объемом грамм-молекулы газа V и абсолютной температурой T:

$$pV=RT,$$

где R — газовая постоянная, равная примерно двум калориям на один моль газа и на один градус. Подставляя сюда вычисленную нами величину давления, находим

$$\frac{N_A mu^2}{3} = RT.$$

Согласно приведенной формуле, средняя кинетическая энергия w отдельной молекулы в газе равна:

$$w = \frac{mu^2}{2} = \frac{3RT}{2N_A} = \frac{3}{2}kT.$$

Здесь k — так называемая постоянная Больцмана. Ее численное значение $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. Таким образом, средняя кинетическая энергия молекулы пропорциональна абсолютной температуре газа и, наоборот, температура является мерой средней кинетической энергии молекулы. Это положение было вперые установлено петербургским академиком Д. Бернулли в 1738 г. Мы видим, что кинетическая теория выражает величины давления и температуры через свойства молекул.

Одним из существенных, хотя и частных результатов применения кинетической теории газов был вывод так называемой барометрической формулы. Эта формула выражает закон, по которому давление газа, находящегося под действием силы тяжести, убывает с высотой над уровнем моря. Формула имеет следующий вид:

$$p_h = p_0 e^{-Mgh/RT}.$$

Здесь p_h — давление на высоте h; p_0 — давление при $h=0$, т. е. на уровне моря; $e = 2.718$ — основание натуральных логарифмов; M — молекулярный вес газа; g — ускорение силы тяжести; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. В силу сказанного выше, давление газа пропорционально числу частиц в единице объема газа n. Имея в виду, что $M = N_A m$, где m — масса молекулы газа и $R = N_A k$, получаем

$$n_h = n_0 e^{-mgh/kT} = n_0 e^{-3mgh/2w}.$$

Эта формула показывает, что по мере увеличения h давление и тем самым число частиц в единице объема газа убывает, причем это убывание тем сильнее, чем больше масса частиц.

Еще в 1826 г. английский ботаник Броун заметил, что наблюдаемые в микроскоп весьма малые частицы, взвешенные в жидкости, беспорядочно движутся по всем направлениям с тем большей скоростью, чем меньше эти

частицы; так ведут себя, в частности, микроскопические капельки особой растительной смолы — гуммигута, взвешенные в воде. Понять сущность этого явления, называемого броуновским движением, можно, исходя из следующего.

Если поместить в жидкость достаточно крупное тело, то многочисленные удары об его поверхность беспорядочно движущихся молекул взаимно компенсируются и тело останется неподвижным. Однако, если тело очень мало (хотя и много больше отдельной молекулы), эти беспорядочные удары будут толкать его то в одном, то в другом направлении, так как при недостаточно большом числе ударов они могут то и дело оказываться с одной стороны сильнее, чем с другой. Броуновское движение представляет собой непосредственное отражение движения молекул, которое, конечно, нельзя увидеть в микроскоп. Для броуновских частиц также должен быть справедлив закон распределения их числа по высоте, как и для частиц газа. Их движение, являющееся прямым результатом движения молекул, должно подчиняться тем же законам.

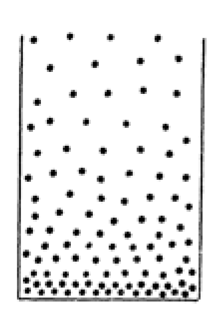


Рис. 2. Распределение молекул под действием силы тяжести.

Исследуя броуновское движение, французский физик Перрен провел следующий опыт. Он приготовил эмульсию из однородных шариков гуммигута объемом в $4 \cdot 10^{-16}$ см^3. Размеры шариков измерялись под микроскопом. Вес такого шарика нетрудно определить, зная удельный вес гуммигута. Шарик весит в воде $7.8 \cdot 10^{-15}$ г. Под действием силы тяжести шарики располагаются в жидкости примерно так, как это показано на рис. 2. При помощи микроскопа Перрен определил числа шариков в единице объема жидкости на разной высоте. Отсюда при помощи приведенной выше формулы $n = n_0 e^{-3mgh/2w}$ и исходя из известного значения массы шарика m, была определена его средняя кинетическая энергия w. Так как число Авогадро N_A равно $\frac{3}{2}\frac{RT}{w}$, Перрен определил N_A. В его опытах получилось

$$N_A = 6.8 \cdot 10^{23}.$$

Это же число было найдено и другими способами. Так, „синева неба" есть результат рассеяния солнечного света молекулами воздуха. Число молекул в грамм-молекуле, число Авогадро N_A, может быть определено из интенсивности рассеянного света. Это определение дало

$$N_A = 6.43 \cdot 10^{23}.$$

Наиболее точное значение $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$.

Зная это число и молекулярный вес, мы можем определить вес одной молекулы. Так, молекула кислорода имеет массу

$$m_{O_2} = \frac{32}{6.02 \cdot 10^{23}} = 53.15 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

а атом водорода

$$m_H = \frac{1.0008}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.65 \cdot 10^{-24} \text{ г}.$$

Эти опыты послужили решающим подтверждением атомно-молекулярной теории. Даже Оствальд, отрицавший реальность атомов, оказался вынужденным признать свою неправоту. В дальнейшем идеалисты отступили на новые позиции, пытаясь опереться на крупнейшие открытия физики начала XX в., в частности на открытие радиоактивности, доказавшее изменяемость атомов. Мах и его последователи усматривали в этом свидетельство „исчезновения материи", нарушение закона причинности и т. д. Все эти домыслы были подвергнуты сокрушительной критике в замечательном труде В. И. Ленина „Материализм и эмпириокритицизм". Следуя глубоким идеям, высказанным Лениным, советские ученые и прогрессивные ученые за рубежом с успехом опровергают современные попытки идеалистов использовать в своих целях поразительные открытия физики XX в., попытки ненаучно, идеалистически истолковать достижения эксперимента и теории в области строения атома. В действительности, новейшие экспериментальные открытия в этой области, равно как и теория микрочастиц (атомов, элек-

тронов, атомных ядер) — квантовая механика — целиком подтверждают правильность единственно научного мировоззрения — диалектического материализма.

Научившись взвешивать и подсчитывать молекулы, истолковав с помощью молекулярных представлений тепловые и другие физические явления, физика вплоть до недавнего времени не имела никаких методов для изучения строения молекул. Они были разработаны лишь в последние десятилетия. В их основе лежит применение теории химического строения молекул.

Глава II

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА

Органические соединения

В первой половине XIX в. возникла и стала быстро развиваться новая по сравнению с предшествующим периодом область науки — органическая химия. Такого развития химии настоятельно требовала промышленность — текстильная, пищевая, парфюмерная. В продуктах переработки каменного угля и древесины, в нефти и т. д. было обнаружено большое число ранее неизвестных веществ. Самый термин „органические соединения" возник в связи с тем, что издавна известные человечеству органические вещества, как, например, древесный и винный спирты, уксусная кислота, сахар, жиры и т. д., имели растительное или животное происхождение. В течение долгого времени считалось, что эти вещества не могут быть получены искусственным путем, в лаборатории, но создаются только в живых организмах. Это было опровергнуто в 1828 г. Вёлером работой по химическому синтезу мочевины — вещества несомненно органического происхождения. Это вещество (его формула $(NH_2)_2CO$) удалось приготовить из циановой кислоты и аммиака.

В настоящее время мы называем органическим соединением вещество, являющееся углеводородом или его производным. Поэтому, например, углекислый кальций (из него состоят мел и мрамор) не следует считать органическим веществом, хотя в нем и содержится углерод. Углекислый кальций $CaCO_3$ не является производным какого-либо углеводорода и свойства его — типичные

свойства неорганической соли. Органические соединения действительно играют основную роль в растительных и животных организмах: „Жизнь — это способ существования белковых тел“,[1] но это не значит, что органические соединения не могут быть получены искусственно; напротив, бо́льшая часть известных органических соединений синтезирована в химических лабораториях.

Подавляющее большинство химических соединений, известных науке, — это органические соединения. Органическая химия представляет собой важнейшую область знания и имеет громадное значение для человечества. Благодаря грандиозным достижениям органической химии человечество располагает в настоящее время ценнейшими материалами — искусственным горючим и искусственным каучуком, красителями и медицинскими препаратами, синтетическим волокном и пластмассами и т. д. Возможности дальнейшего развития органической химии безграничны. Через органическую химию лежит прямой путь в биохимию и биологию.

Органическая химия достигла таких крупных успехов именно потому, что с 60-х годов прошлого века в ее основу легла теория химического строения, созданная А. М. Бутлеровым. Эта теория не только явилась ключом к пониманию бесчисленных вопросов, возникающих перед химиками, но сразу нашла важные практические применения.

Теория химического строения создавалась в первую очередь применительно к органическим соединениям, так как в этих веществах находят наиболее яркое выражение явления, определяемые именно строением, а не только составом вещества. В частности, для создания теории строения очень существенными были два явления — гомология и изомерия. Среди органических соединений были открыты группы — гомологические ряды веществ, состав которых закономерно меняется при переходе от одного вещества к другому; это изменение состава сопровождается закономерным изменением свойств вещества. Так, например, в ряду предельных углеводородов с общей формулой C_nH_{2n+2}, в ряду ме-

---

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., 1952, стр. 244.

тана CH_4, этана C_2H_6, пропана C_3H_8, бутана C_4H_{10} и т. д., каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов CH_2. Одновременно с увеличением числа атомов углерода и водорода растут температуры кипения и плавления углеводородов, изменяются их химические свойства. Гомология служит убедительной иллюстрацией общего закона материалистической диалектики, согласно которому процесс развития не является простым процессом роста, не сопровождающегося качественными изменениями.

В процессе развития осуществляется переход от постепенных и скрытых количественных изменений к коренным, качественным изменениям, которые возникают в виде скачкообразного перехода от одного состояния к другому. Возникновение этих качественных переходов закономерно связано с накоплением количественных изменений.

Ф. Энгельс подробно рассматривал явление гомологии в связи с этим диалектическим законом. „Какое качественное различие приносит с собою количественное прибавление C_3H_6, — писал он, — можно узнать на основании опыта: достаточно принять в каком-нибудь пригодном для питья виде, без примеси других алкоголей, винный спирт C_2H_6O, а в другой раз принять тот же самый спирт, но с небольшой примесью амилового спирта $C_5H_{12}O$, который образует главную составную часть гнусного сивушного масла. На следующее утро наша голова почувствует это, и к ущербу для себя, так что можно даже сказать, что опьянение и следующее за ним похмелье являются тоже перешедшим в качество количеством: с одной стороны — винного спирта, а с другой — прибавленного к нему C_3H_6“.[1]

Еще большее значение для теории строения имело явление изомерии. Из всего изложенного очевидно, что свойства вещества в значительной мере определяются составом его молекул, относительным весовым содержанием тех или иных элементов в веществе, т. е. числом атомов тех или иных элементов в молекуле. Примерами тому служат как рассмотренные выше (стр. 12) окислы азота, так и гомологические ряды органических соеди-

---

[1] Там же, стр. 41—42.

нений. Но еще Ломоносову было очевидно, что свойства вещества определяются не только составом, но и строением молекул.

„Корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе“[1] (разрядка наша, — *М. В.*).

Это предсказание Ломоносова подтвердилось в XIX в., когда были открыты вещества, обладающие одним и тем же составом, но различающиеся по своим свойствам. Например, из молекул, содержащих два атома углерода, шесть атомов водорода и один атом кислорода, имеющих, следовательно, формулу C_2H_6O, состоит как этиловый спирт, так и диметиловый эфир. Эти вещества резко отличны друг от друга по свойствам: этиловый спирт — жидкость с температурой кипения 78° С, диметиловый эфир кипит при —25°С, химические и физиологические свойства их также резко различаются. Различие в свойствах разных веществ при одном и том же составе называется изомерией, а соответствующие вещества — изомерами. Очевидно, что изомерия сводится к различию в строении молекул при одном и том же их атомном составе.

Органические соединения представили особенно ценный материал для создания теории строения еще и потому, что в их совокупностях фигурируют неизменные группы атомов — так называемые радикалы. Так, например, химические исследования показывают, что постоянная группа атомов — радикал метил CH_3 имеется и в метиловом спирте CH_3OH, и в хлористом эфире CH_3Cl, и в уксусной кислоте CH_3COOH и т. д. Один из крупнейших ученых прошлого века Либих определял органическую химию как химию сложных радикалов. В реакциях органических соединений радикалы во многих случаях остаются неизменными, подвергаясь замещению другими радикалами и атомами и обмениваясь с ними местами. Более глубокое изучение реакций замещения привело к выводу, что наличие радикалов существенно, но что для органического соединения как целого более характерен его тип. В теории типов Жерара была сделана попытка наглядно осмыслить строение органической моле-

[1] М. В. Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 1, 1950, стр. 81.

кулы. Жерар считал, что многие органические соединения могут быть представлены как результат замещения тех или иных атомов в следующих четырех телах — основных типах соединений:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Водород — Вода — Хлористый водород — Аммиак

Мы привели здесь изображения этих типов в той форме, в которой они применялись предшественниками А. М. Бутлерова. Согласно этой теории, этиловый спирт и хлористый этил относятся соответственно к типам воды и хлористого водорода и могут быть представлены как эти соединения, но с водородом, замещенным на радикал этил C_2H_5:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Этиловый спирт — Хлористый этил

В теории радикалов и в теории типов были до некоторой степени отражены особенности строения молекул. Эти представления сыграли в свое время прогрессивную роль в развитии науки. Однако они потеряли всякую ценность после создания теории химического строения.

Химическое строение молекул

Мы видели, что знакомство со свойствами органических соединений выдвинуло на первый план проблему строения молекул.

К моменту создания теории химического строения А. М. Бутлерова химическая наука располагала уже знанием многих важных явлений и фактов. Наряду с основными законами химии, охарактеризованными выше (стр. 12), наряду с явлениями, характерными для органических соединений, в химическую науку прочно вошло понятие в а л е н т н о с т и.

Рассмотрение состава ряда веществ показало, что один атом данного элемента соединяется только с определенными числами атомов другого элемента. В частности, атом водорода может соединяться только с одним ато-

мом галогена или щелочного металла. Число атомов водорода, с которыми может соединяться или которые может заменить атом рассматриваемого элемента, и называется валентностью. По определению водород одновалентен, кислород оказывается двухвалентным (H_2O), азот в большинстве соединений трехвалентен (NH_3). Основа органических соединений — углерод — четырехвалентен, что было впервые показано Кекуле. Понятие валентности и, в частности, представление о четырехвалентности углерода, сыграло важную роль при создании А. М. Бутлеровым теории химического строения.

Как и всякое крупное научное открытие теория Бутлерова возникла не на пустом месте, но явилась естественным завершением ряда работ, проводившихся многими химиками, среди которых надо прежде всего назвать Кекуле и Купера. Однако теория Бутлерова означала введение в науку совершенно новых понятий, она содержала новые необычайно плодотворные идеи и пролила яркий свет буквально на все области химии. Работы выдающегося русского химика имеют определенные преимущества перед трудами таких ученых, как Кекуле, Купер, Кольбе, которых зачастую ошибочно считают единственными создателями теории строения.

О строении, „конституции" молекул говорил уже Жерар. Понятие о конституции у Жерара равнозначно с понятием истинного расположения атомов в молекуле. Однако Жерар считал, что конституция молекул непознаваема химическими средствами. По словам А. М. Бутлерова, „Жерар отрицал возможность судить о ней по химическим свойствам вещества. Он высказал мнение, что химические явления начинаются лишь тогда, когда вещество изменяется, т. е. перестает существовать, что химические признаки дают, таким образом, возможность знать только, как он выразился, прошедшее и будущее вещества.

„В самом деле, с первого взгляда кажется естественным, что знакомство с внутренним состоянием существующего тела скорее может быть достигнуто физическими методами, берущими его in statu quo (как таковое, — *М. В.*), а не изучением химических превращений. Далее Жерар указал на случай образования одного и того же вещества различными реакциями из различных веществ,

как на пример того, как шатки должны быть заключения о конституции, основанные на способе происхождения тела".[1]

Таким образом, для Жерара строение молекулы непознаваемо химическими методами. Той же точки зрения придерживались и другие химики, например Кольбе и Кекуле. Кольбе писал: „Мы никогда не сможем получить с помощью наших исследований ясное представление о том, как отдельные атомы расположены друг относительно друга".

Эти агностические взгляды возникли на почве преимущественного аналитического направления добутлеровской органической химии. В эпоху Жерара химики исследовали органические вещества главным образом путем их частичного или полного разрушения в различных химических реакциях. Таким образом, удавалось определить количественный состав вещества, но ряд особенностей строения исчезал в этих реакциях безвозвратно. Именно поэтому Жерар пришел к выводу, что „для одного и того же тела, образующегося более чем через одну метаморфозу, химические реакции не указывают на частичное расположение или строение. Ими положительно узнаются только простые численные отношения между разнородными элементами".[2]

В противоположность Жерару и другим крупным химикам того времени, А. М. Бутлеров считал строение молекул познаваемым химическим методом. Он доказал, что строение молекул может быть с наибольшим успехом познано как раз при помощи изучения реакций вещества.

Исходные положения теории Бутлерова, впервые изложенной в статье „О химическом строении веществ", опубликованной в 1862 г., состоят в следующем.

„Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением".[3]

Что же такое химическое строение? Оно далеко не сводится только к пространственному распо-

---

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, Изд. АН СССР, 1951, стр. 18.

[2] Ш. Жерар. Введение к изучению химии по унитарной системе. СПб., 1865, стр. 31.

[3] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 72.

ложению атомов в молекуле. Бутлеров говорит: „Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу“.[1]

Таким образом, Бутлеров считает причиной всех химических реакций вещества его химическое строение — последовательность связи атомов в молекуле, природу и характер их взаимодействия, их взаимного влияния. Отсюда следует вывод, что, изучая химические реакции вещества, можно познать строение его молекул. Бутлеров указывает наилучший путь такого познания. Этот путь — химический синтез. „Заключение о химическом строении веществ по всей вероятности можно всего лучше будет основывать на изучении способов их синтетического образования и преимущественно на таких синтезах, которые совершаются при температуре мало возвышенной и, вообще, при условиях, где можно следить за ходом постепенного усложнения химической частицы“.[2] Эти идеи по-новому осветили и возможность анализа вещества путем его частичного разложения.

Слова Бутлерова не были простой декларацией; руководствуясь теорией строения, он сам осуществил ряд новых синтезов, имевших существенное значение для органической химии. Все дальнейшее развитие этой области знания целиком подтвердило справедливость его идей. В настоящее время химический синтез является основным методом органической химии. Именно благодаря синтезу органическая химия стала необъятной областью знаний, ценнейшим источником новых средств для повышения человеческого благополучия.

В отличие от Жерара, Кекуле, Кольбе, А. М. Бутлеров стоял в своих работах на подлинно материалистической позиции. Он писал: „Если попытаемся теперь определить химическое строение веществ, и если нам удастся выра-

---

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 72.
[2] Там же, стр. 73.

зить его нашими формулами, то формулы эти будут, хотя еще не вполне, но до известной степени, настоящими рациональными формулами".[1] Говоря о рациональной формуле, Бутлеров имеет в виду отражение реального строения молекул. Так как каждая молекула, будучи объективной реальностью, имеет одно определенное строение, то ей должна быть приписана одна единственная рациональная формула.

Напротив, Жерар, Кекуле и другие, исходя из „непознаваемости" строения молекул, предлагали реакционные формулы, которыми, по их мнению, выражаются химические реакции, но не истинное строение. Приписывая одному и тому же веществу несколько различных реакционных формул, Жерар по существу превращал их в произвольные символы.

Для наглядного выражения структуры молекул в теории строения применяется замечательный по своей простоте и плодотворности способ написания структурных формул. В них непосредственно изображается валентное взаимодействие атомов в молекуле (валентные связи обозначаются черточками). Каждый атом снабжается валентными штрихами, число которых равно валентности атома, принимаемой целочисленной и для данного типа веществ постоянной. Приведем структурные формулы нескольких простейших соединений:

$$\mathrm{H{-}H} \qquad \mathrm{H{-}O{-}H} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{N} \\ /\ \ \backslash \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

H_2, водород H_2O, вода NH_3, аммиак CH_4, метан

Здесь водород одновалентен, кислород двухвалентен, азот трехвалентен, углерод четырехвалентен.

Соединения углерода могут иметь цепное строение. Так, следующие за метаном члены гомологического ряда предельных углеводородов должны изображаться структурными формулами:

---

[1] Там же, стр. 78.

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{array}$$

C_2H_6, этан

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & \\ H- & C & - & C & - & C & -H \\ & | & & | & & | & \\ & H & & H & & H & \end{array}$$

C_3H_8, пропан

$$\begin{array}{ccccccccc} & H & & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & & | & \\ H- & C & - & C & - & C & - & C & -H \\ & | & & | & & | & & | & \\ & H & & H & & H & & H & \end{array}$$

C_4H_{10}, бутан

и т. д.

У так называемых циклопарафинов углеродные цепочки замыкаются в циклы:

C_3H_6, циклопропан C_5H_{10}, циклопентан C_6H_{12}, циклогексан

На основании постоянной четырехвалентности углерода углерод—углеродные связи в ненасыщенных соединениях следует считать кратными — двойными и тройными (Эрленмейер):

$H_2C=CH_2$ $H-C\equiv C-H$

C_2H_4, этилен C_2H_2, ацетилен

и так же

$O=C=O$ $O=C=C=C=O$

CO_2, углекислый газ C_3O_2, закись углерода

С помощью тех же лаконичных средств выражения — обозначений атомов и валентных штрихов — изобра-

жаются и структурные формулы неорганических соединений, например

H—O   O   K—O   O
>S<   >Mn<
H—O   O   O   O

H_2SO_4, серная кислота $KMnO_4$, марганцовокислый калий

Очевидно, что структурные формулы являются еще весьма несовершенным отражением объективной реальности — структуры молекул. В них показаны лишь непосредственные, валентные взаимодействия атомов; то, что Бутлеров называл взаимным влиянием атомов, друг с другом не соединенных, не находит в этих формулах своего выражения. Обозначая валентные силы штрихами, мы не даем им никакой характеристики, не отличаем одну валентную связь от другой. Тем не менее в громадном числе случаев в этих формулах отражены важнейшие черты строения молекул.

В отличие от других своих современников А. М. Бутлеров так и понимал структурные формулы: „С мнением Кекуле, что положение атомов в пространстве нельзя представить на плоскости бумаги, едва ли можно согласиться; ведь выражается же положение точек в пространстве математическими формулами, и следует, конечно, надеяться, что законы, которые управляют образованием и существованием химических соединений, найдут когда-нибудь свое математическое выражение... Если же атомы действительно существуют, то я не вижу, почему, как думает Кольбе, должны быть тщетными все попытки определить пространственное расположение последних, почему будущее не должно научить нас производить подобные определения?“.[1]

В этих словах содержится важнейшее указание на возможность химическими средствами установить пространственное расположение атомов в молекуле, что несомненно явилось предсказанием появления стереохимии, созданной в дальнейшем трудами Вант-Гоффа, Лебеля и других. Мы видим, что структурная формула являлась для Бутлерова прямым, хотя и не полным отражением реальности, полноценной научной абстракцией, демонстрирую-

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 85—86.

щей важнейшие черты строения и способствующей его познанию.

Решающим успехом теории строения было объяснение изомерии (см. стр. 26). „Понятие о химическом строении, — писал А. М. Бутлеров, — весьма твердо опирающееся на факты, приводит нас здесь к допущению возможности существования веществ, имеющих совершенно одинаковый состав и одинаковую величину частицы и тем не менее совершенно различных между собой в силу различного химического строения... Принцип химического строения, заранее указывающий даже химический характер изомеров, должен считаться вполне объясняющим обыкновенные явления изомерии сложных веществ“.[1]

Изомерия просто и отчетливо выражается структурными формулами теории строения. Выше мы говорили о двух веществах с одинаковым составом молекул C_2H_6O — этиловом спирте и диметиловом эфире. Теория строения позволяет изобразить различные структурные формулы этих молекул:

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & H & & H & & & & \\
 & & | & & | & & & & \\
H & - & C & - & C & - & O & - & H \\
 & & | & & | & & & & \\
 & & H & & H & & & &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccccccccc}
 & & H & & & & H & & \\
 & & | & & & & | & & \\
H & - & C & - & O & - & C & - & H \\
 & & | & & & & | & & \\
 & & H & & & & H & &
\end{array}
$$

Этиловый спирт — Диметиловый эфир

Формулы устанавливаются путем изучения реакций обоих веществ, на основании хода их синтеза. Так, например, этиловый спирт содержит гидроксильную группу O—H, имеющуюся во всех спиртах; водород, входящий в состав этой группы, обладает свойствами, отличными от свойств атомов водорода, соединенных с углеродом. В частности, спиртовой водород легко замещается щелочным металлом. В диметиловом эфире, напротив, все шесть атомов водорода обладают одинаковыми свойствами.

Рассмотрим изомерию предельных углеводородов. Теория строения предсказывает число и структуру всех возможных изомеров, предсказания эти полностью подтверждаются опытом. При изображении изомеров следует помнить, что изомерными являются структуры с различной последовательностью химических связей. Можно

---

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 425.

изобразить молекулу пропана разными способами, например:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccc} & & H & & & & \\ & & | & & & & \\ H & - & C & - & H & H & \\ & & | & & & | & \\ H & - & C & - & - & C & - & H \\ & & | & & & | & \\ & & H & & & H & \end{array}$$

но это просто разные изображения одной и той же молекулы, с одной и той же последовательностью связей. Пропан не имеет изомеров, как и метан и этан. Изомерия в гомологическом ряду предельных углеводородов начинается с бутана:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

Нормальный бутан, т. кип. +1°C

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & H & & & & \\ & & & & | & & & & \\ & & & H\,- & C & -\,H & & & \\ & & H & & | & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array}$$

2-метилпропан или изобутан, т. кип. —10°C.

У пентана уже три изомера

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

Нормальный пентан, т. кип. +36° C

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & H & & \\ & & & & & & | & & \\ & & & & & H\,- & C & -\,H & \\ & & H & & H & & | & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & | & & \\ & & & & & H\,- & C & -\,H & \\ & & & & & & | & & \\ & & & & & & H & & \end{array}$$

2-метилбутан или изопентан, т. кип. 31° C

```
           H
           |
         H—C—H
    H      |      H
    |      |      |
  H—C——————C——————C—H
    |      |      |
    H      |      H
         H—C—H
           |
           H
```

Тетраметилметан (неопентан),
т. кип. 10° С

В дальнейшем число изомеров быстро растет с увеличением числа атомов углерода. Так, октан C_8H_{18} имеет уже 18 изомеров.

Поскольку свойства вещества определяются строением его молекул, химическое и физическое поведение всех изомеров различно. Выше приведены, в частности, температуры кипения изомеров бутана и пентана.

Возможность предсказания и характеристики изомеров свидетельствует об исключительной плодотворности теории химического строения. Примечательно, что как раз в связи с изомерией А. М. Бутлеров высказал идеи, носящие характер подлинного научного прогноза. Бутлеров понимал химическое соединение не как статическое, неподвижное, но как динамическое целое, все составные части которого находятся в непрерывном движении: „Мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное; мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частицах, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам“.[1] И далее, об изомерии: „. . .вещества, содержащие одинаковые элементарные составные части и в одинаковом количестве, бывают различны потому, что зависимость движения между атомами этих составных частей распределена различно в различных случаях“.[2]

Во времена Бутлерова наука еще не располагала способами непосредственного исследования внутримолекулярных движений. В дальнейшем химия и в особенности

---

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 412.

[2] Там же, стр. 431.

физика дали целый ряд таких способов. Прогноз, данный в теории строения, полностью подтвердился.

Глубокая мысль о непрерывном внутримолекулярном движении, о динамическом характере внутримолекулярных взаимодействий привела А. М. Бутлерова к объяснению таутомерии.

„Мыслимо, что и без присутствия посредствующего реагента... частицы некоторых веществ вследствие постоянного распадения и воссоединения продуктов в новом порядке постоянно изомеризуются, переходя из одного видоизменения в другое — и обратно... вероятно, что в некоторых случаях можно встретить и такие тела, масса которых постоянно заключает в заметном количестве изомерные частицы различного химического строения, — частицы, постоянно „соперничествующие" между собой, перегруппировывающиеся взаимно из одного строения в другое. ...Вся эта масса, понятно, будет подвергаться реакциям, свойственным одному... или... другому строению, смотря по натуре реагента...".[1]

Действительно, среди органических веществ были обнаружены способные к таутомерным превращениям. Под влиянием внешних условий и реагентов такие вещества превращаются в другие, имеющие тот же состав, но измененное строение молекул. В отличие от обычных изомеров таутомеры сравнительно легко превращаются друг в друга; вещество, способное к таким превращениям, представляет собой смесь таутомеров, находящихся в состоянии динамического равновесия. Классический пример кето-энольной таутомерии дает ацетоуксусный эфир:

$$\underset{\text{Кето-форма}}{H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5} \rightleftarrows \underset{\text{Энольная форма}}{H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O-H}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5}$$

Это соединение реагирует как в одной форме, так и в другой. Относительное содержание таутомеров в ацетоуксусном эфире (как и в других случаях) может быть установлено химическими и физическими методами.

---

[1] Там же, стр. 371, 372.

В приведенном примере кето-форма переходит в энольную вследствие перехода атома H от CH_2-группы к карбонильному кислороду группы $C{=}O$.

Мы видим, что и здесь теория химического строения имеет большое значение, давая объяснение явлению таутомерии. В дальнейшем исследовании таутомерных превращений и внутримолекулярных перегруппировок, приводящих к образованию более устойчивых соединений, большую роль сыграли работы Марковникова, Фаворского, Зелинского, Бекмана, Гофмана и других.

В теории химического строения важнейшее значение имеет учение о *взаимном влиянии* атомов в молекуле, развитое вслед за Бутлеровым его учеником В. В. Марковниковым.

Взаимное влияние атомов представляет собой один из главнейших факторов, определяющих их химические свойства в данной молекуле. Валентное взаимодействие атомов, химическая связь, уже выражает их взаимное влияние. Но взаимные влияния атомов в молекуле не сводятся к валентным взаимодействиям, которые только и изображаются структурными формулами. В молекуле взаимодействуют и влияют друг на друга все атомы, как связанные между собой непосредственно, так и атомы, друг с другом непосредственно не соединенные. Только исходя из этих глубоких идей можно понять, почему, например, в таких молекулах, как

$$H_3C-C(=O)-O-H \qquad\qquad ClH_2C-C(=O)-O-H$$

Уксусная кислота — Монохлоруксусная кислота

свойства гидроксильного водорода существенно различаются. Современная теоретическая химия уделяет особенно большое внимание проблеме взаимного влияния атомов и связей. Этой проблеме будет целиком посвящена заключительная глава нашей книги.

Теория химического строения А. М. Бутлерова создавалась применительно к органическим соединениям. Однако она имеет всеобщее значение для химической науки. Несмотря на усложнения, встречающиеся в неорганической химии и связанные с тем, что многоэлектронные атомы в разных соединениях характеризуются раз-

ными валентностями, на основе теории химического строения была выяснена природа и неорганических веществ.

Строение и физические свойства молекул

В те годы, когда теория химического строения одерживала одну победу за другой, физическая наука почти не встречалась с проявлениями сложности молекулярной структуры. В кинетической теории газов фигурировали только два свойства молекул — их масса и диаметр (молекулы рассматривались как твердые шарики). Для состояния науки во второй половине XIX в. характерен разрыв между химией и физикой, о недопустимости которого говорил еще Ломоносов. На основе теории Бутлерова химики определяли тонкие черты внутреннего устройства молекул; в то же время физики совершенно игнорировали эти вопросы, а некоторые из них продолжали сомневаться в самом существовании атомов и молекул. Нет сомнения, что это отставание физики от химии послужило одной из причин возникновения идеалистической энергетики Оствальда, одной из причин „физического" идеализма, разгромленного В. И. Лениным в его работе „Материализм и эмпириокритицизм".

В XX в. бурное развитие физики привело ее к непосредственному изучению свойств и строения атомов и молекул. Перед физической наукой раскрылся новый мир — мир субмикроскопических систем. Исследование микрообъектов выявило совершенно новые черты объективной реальности, новые закономерности, незнакомые классической физике, имевшей дело только с макроскопическими телами. Квантовая механика атомов и молекул объяснила природу их внутреннего устройства, природу химической связи.

В настоящее время известно множество разнообразных физических явлений, в которых находит свое выражение строение молекул. На основе глубокого исследования этих явлений разработаны методы, позволяющие изучить строение и физические свойства молекул. Рентгенография, электронография и спектроскопия молекул позволяют измерять межатомные расстояния — длины связей и углы между ними. Спектроскопические методы

дают возможность исследовать те внутримолекулярные движения, о которых говорил А. М. Бутлеров, — колебательное движение атомов в молекулах и вращение молекул как целого. Те же спектроскопические методы раскрывают и природу электронного движения в молекулах. С помощью физических методов можно изучить оптические, магнитные, электрические свойства молекул. Физика находит меру энергии и электрической полярности химических связей, количественную характеристику валентных взаимодействий и взаимного влияния химических связей.

Химические методы определения структуры являются косвенными, поскольку самый объект исследования — молекула — изменяется в ходе химических реакций. Физические методы, напротив, являются прямыми — молекула не изменяется при определении ее свойств, а только, так сказать, фотографируется. Тем не менее химические методы установления молекулярной структуры во многих отношениях имеют несомненные преимущества перед физическими. Создавая новые молекулы в процессе синтеза, химик узнает их строение и химические свойства во всех деталях. Никакие физические методы в настоящее время сами по себе не могут раскрыть строения сколько-нибудь сложной молекулы, если они не основываются на предварительном определении структуры или хотя бы состава вещества химическими средствами. Напротив, основываясь на данных химической науки, физика молекул определяет количественные характеристики строения вещества, связывает с ним физические свойства молекул. Таким образом, теория химического строения имеет важнейшее значение и для физики молекул.

Специфика химической науки состоит в изучении процессов взаимодействия атомов и молекул, приводящих к образованию новых веществ. Эти процессы протекают в химических реакциях и отличаются радикальными изменениями состава и строения вещества. „Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава“.[1]

В химической реакции участвуют электроны и атомные ядра. Их взаимодействие носит физический характер-

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., 1952, стр. 41.

Химическая связь осуществляется электронами, взаимодействующими согласно физическим, именно квантово-механическим законам. В основе теории химической связи лежат законы квантовой механики, валентные силы являются силами физическими. Поэтому нельзя отрывать химию от физики, нельзя говорить об особых химических силах, не познаваемых средствами физической науки. „Химизм" такого рода аналогичен витализму в биологии — идеалистическому учению об особой жизненной силе, не связанной с химическими и физическими явлениями и законами. Отсюда, однако, отнюдь не следует, что химия является несамостоятельной наукой, а всего лишь частью физики. Химические методы синтеза и анализа веществ, в которых непосредственно выявляются сложные формы взаимодействия большого числа многоэлектронных систем — атомов и молекул — не могут быть заменены физическим исследованием.

При любом уровне развития физической науки химия, химический метод исследования строения молекул, остается самостоятельной, ничем не заменимой областью знания.

Нельзя представить себе химическую теорию, противоречащую данным физической науки, и наоборот. Передовые материалистические традиции русской научной мысли проявились, в частности, в правильном подходе к проблеме связи между физикой и химией. И Ломоносов, и Менделеев, и Бутлеров постоянно подчеркивали необходимость такой связи; их открытия имеют важнейшее значение для обеих наук.

„Главный предмет моих занятий есть физическая химия, — писал Менделеев. — Блеск чисто химических открытий сделал современную химию совершенно специальною наукою, оторвав ее от физики и механики, но несомненно должно настать время, когда химическое сродство будет рассматриваться как механическое (сейчас скажем физическое, — *М. В.*) явление... Я выбрал своею специальностью те вопросы, решение которых может приблизить это время".[1]

---

[1] Цит. по: М. Младенцев и В. Тищенко. Дмитрий Иванович Менделеев. Его жизнь и деятельность, т. 1. Изд. АН СССР, 1938, стр. 226.

А. М. Бутлеров по этому поводу говорил: „Фактическая связь между химизмом, теплотой, светом и другими проявлениями деятельности материи очевидна... Если наступит время, которое уяснит причинную связь между всеми видами этого движения, то явления химизма получат свою механическую теорию — теорию в полном смысле слова, и, заняв место в науке как определенная часть стройного целого, теория эта, наравне с другими частями, теориями другого рода движений, подчинится математическому анализу“.[1]

Уместно привести здесь слова В. И. Ленина, писавшего в 1908 г.:

„С каждым днем становится вероятнее, что химическое сродство сводится к электрическим процессам“.[2]

Все сказанное В. И. Лениным почти пятьдесят лет назад полностью подтвердилось в настоящее время.

Современная наука о строении молекул, о химической реакционной способности развивается под знаком тесного содружества химии и физики. экспериментального и теоретического исследования. В ходе этого развития действительно удалось получить количественное физическое истолкование основных положений и фактов теоретической химии.

---

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 431.
[2] В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 238.

Глава III

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМА

Периодический закон Д. И. Менделеева

Теория химического строения показала, что каждая молекула состоит из совокупности взаимодействующих друг с другом атомов. Взаимодействие это носит вполне закономерный характер и определяется прежде всего валентными силами. Из относительно небольшого числа атомов различных элементов строится бесчисленное множество веществ, в молекулах которых эти атомы сочетаются различными способами. На всем протяжении своего развития теоретическая химия искала общие законы, управляющие сочетанием атомов в молекулах.

Чем объяснить, что водород одновалентен во всех химических соединениях, а хлор может выступать в роли одновалентного элемента (в хлористом водороде HCl) и в роли семивалентного (в хлорной кислоте $HClO_4$)? Почему можно объединить элементы, сильно отличающиеся своими атомными весами и другими физическими свойствами, в группы элементов, сходных в химическом отношении? В самом деле, химически сходными оказываются галогены — газообразные в обычных условиях фтор F и хлор Cl (атомные веса соответственно 19 и 35.5), жидкий бром Br (атомный вес 80) и кристаллический иод J (атомный вес 127). Все галогены образуют одновалентные гидриды HF, HCl, HBr, HJ и проявляют валентность от единицы до семи в окислах (например Cl_2O, ClO_2 и т. д., вплоть до Cl_2O_7). С другой

стороны, такие элементы, как щелочные металлы литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, дают одновалентные соединения с водородом LiH, NaH, KH, RbH и с кислородом (Li_2O и т. д.). Эти последние, соединяясь с водой, приводят к возникновению сильных оснований — щелочей

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH.$$

Щелочноземельные элементы — Mg, Ca, Sr, Ba — двухвалентны и образуют еще одну группу, и т. д. Существует ли общая закономерность, определяющая принадлежность того или иного элемента к определенной группе и, тем самым, химические свойства этого элемента?

Многие химики пытались найти ответы на сформулированные здесь вопросы. Среди этих химиков можно упомянуть Деберейнера, Лотара Мейера и других. Однако эти попытки оказались безуспешными и в настоящее время представляют известный интерес лишь для истории науки. Только великому русскому ученому Дмитрию Ивановичу Менделееву удалось установить наиболее общий закон природы, которому подчиняются все без исключения химические элементы. Этот закон — периодический закон Менделеева — является величайшим достижением теоретической химии за все время ее существования.

Неотъемлемым свойством каждого материального тела является его масса. Относительные массы атомов различных элементов характеризуются величиной атомного веса. Эту характеристику элемента Менделеев считал основной. Атомные веса элементов существенно различны. Менделеев стал искать связь между атомным весом и особенностями химических свойств элементов. Можно расположить все элементы (а во времена Менделеева их было известно всего лишь 62 из 98, известных в настоящее время) в порядке возрастания атомных весов. Тогда на первом месте окажется водород H с атомным весом 1.0008, а на последнем, 98-м месте калифорний Cf с атомным весом, превышающим 238. Остальные элементы расположатся между ними.

Расположив элементы таким образом, мы отмечаем только количественные изменения — монотонное возрастание веса атомов — от водорода до калифорния. Однако

в тесной связи с этим монотонным возрастанием находится, как показал Менделеев, периодическое изменение химических и физических свойств элементов. Приведем слова самого Менделеева, объясняющие содержание его великого открытия.

„1. Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.

„2. Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs)...

„3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой атомности их (валентности, — *М. В.*) и до некоторой степени различию химического характера, что видно ясно в ряде: Li, Be, B, C, N, O, F и повторяется в других рядах.

„4. Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы.

„5. Величина атомного веса определяет характер элемента... оттого, например, соединения S и Te, Cl и J и т. п. при сходстве представляют и различия весьма ясные.

„6. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например сходных с Al, Si...

„7. Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии...

„8. Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атома. Так, уран оказывается аналогом бора и алюминия, ... что и оправдывается сличением их соединений“.[1]

Это было написано Менделеевым в 1869 г. Приводим периодическую систему элементов в том виде, в котором Менделеев дал ее в 1871 г., но с современными значениями атомных весов (округленными до сотых) (табл. 1).

Над элементами таблицы даны формулы типичных водородных соединений групп элементов и их высших

---

[1] Д. И. Менделеев. Периодический закон химических элементов. ОНТИ, 1934, стр. 19, 20.

Таблица 1

Ряды	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII
	— R_2O	— RO	— R_2O_3	RH_4 RO_2	RH_3 R_2O_5	RH_2 RO_3	RH R_2O_7	— RO_4
1	H 1.01							
2	Li 6.94	Be 9.02	B 10.82	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	
3	Na 23.00	Mg 24.32	Al 26.97	Si 28.06	P 30.98	S 32.06	Cl 35.46	
4	K 39.10	Ca 40.08	— (44)	Ti 47.90	V 50.95	Cr 52.01	Mn 54.93	Fe Co Ni Cu 55.85 58.94 58.69 63.57
5	(Cu 63.57)	Zn 65.38	— (68)	— (72.8)	As 74.91	Se 78.96	Br 79.92	
6	Rb 85.48	Sr 87.63	?Y 88.92	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	— (100)	Ru Rh Pd Ag 101.1 102.91 106.7 107.88
7	(Ag 107.88)	Cd 112.41	I 114.76	Sn 118.70	Sb 121.76	Te 127.61	J 126.92	
8	Cs 132.91	Ba 137.36	?Dy (162.45)	?Ce 140.13	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er 167.2	?La (138.92)	Ta 180.88	W 183.92	— Os 190.2	
11	(Au 197.2)	Hg 200.61	Tl 204.39	Pb 207.21	Bi 209.00	—	—	Ir Pt Au 193.1 195.23 197.2
12	—	—	—	Th 232.12	—	U 238.07		

окислов. Элементы, объединенные в одну группу, обладают сходными типичными соединениями, одинаковыми значениями валентности в гидридах и в окислах. Ошибки, относящиеся к редкоземельным элементам — Dy, Ce, Er и La, — связаны с тем, что их атомные веса были в 1871 г. еще не известны. В таблице имеются указанные Менделеевым пустые места и приведены предсказанные им атомные веса еще не открытых элементов.

Открытие периодического закона, как и любое другое большое научное открытие, явилось результатом напряженной и длительной исследовательской работы ученого, обладавшего исключительной научной смелостью. Для того чтобы выявить универсальный периодический закон, необходимо было провести пересмотр химических и физических свойств ряда элементов.

Исходя из глубокой убежденности в справедливости найденного им всеобъемлющего закона, Д. И. Менделеев исправил значения атомных весов некоторых элементов. Так, в его время атомный вес урана считался равным 120. Менделеев удвоил его, что вполне подтверждается современными данными. Менделеев исправил также значения атомных весов индия, бериллия, церия, иттрия. Он показал, что индий трех-, а не двухвалентен, что его окисел имеет состав In_2O_3, а не InO и, соответственно, атомный вес индия не равен 75.4, а должен быть около 113.

Уже при жизни Менделеева подтвердились его предсказания свойств некоторых элементов. В IV-й группе, в пятом ряду, оставалось свободное место. Сопоставляя свойства элементов, окружающих это место, Менделеев предсказал свойства недостающего элемента, названного им экасилицием. Приводим таблицу (табл. 2), в которой сопоставлены свойства экасилиция Es, предсказанные Менделеевым в 1871 г., и действительные свойства этого элемента, открытого в 1886 г. и названного германием Ge.

Столь же точны были предсказания Менделеевым свойств экабора (скандий) и экаалюминия (галлий).

По поводу этих предсказаний Менделеева Энгельс писал: „Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом

Таблица 2

Экасилиций	Германий
Атомный вес должен быть средним из атомных весов четырех аналогов: Si, Sn, Zn и Se, т. е. $^1/_4$ (28.1 + 118.7 + 65.37 + 79.2) = = 72.8.	Атомный вес 72.5.
Удельный вес должен быть 5.5.	Удельный вес 5.469 при 20°.
Атомный объем должен быть немного больше 13.	Атомный объем 13.1.
Должен давать металло-органические соединения и, в частности, $Es(C_2H_5)_4$ с точкой кипения 160°.	Образует металло-органические соединения. $Ge(C_2H_5)_4$ кипит при 160°.
Удельный вес EsO_2 должен быть 4.7.	Удельный вес GeO_2 4.703 при 18°.
EsO_2 должен легко восстанавливаться.	GeO_2 легко восстанавливается.
EsS_2 должен растворяться в NH_4HS.	GeS_2 растворяется в NH_4HS.
$EsCl_4$ должен быть жидкостью, кипящей ниже 100°, с удельным весом 1.9.	$GeCl_4$ — жидкость, кипит при 86°, удельный вес 1.887.
Таким образом, Es — четырехвалентный металлоподобный элемент.	Ge — четырехвалентный металлоподобный элемент.

с открытием Леверье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты — Нептуна".[1]

До конца XIX в. было непонятно, почему вслед за типичными неметаллами — галогенами F, Cl, Br, J в таблице следуют типичные металлы — Na, K, Rb, Cs. В 1894 г были открыты инертные газы — He, Ne, Ar, Kr, Xe, образовавшие нулевую группу, промежуточную между VII и I. Ниже (стр. 50—51) приводится периодическая система элементов Д. И. Менделеева в ее современной форме (табл. 3).

В этой системе имеется, на первый взгляд, известная непоследовательность. Мы видели, что основным признаком элемента Менделеев считал атомный вес. Между тем в трех случаях элемент, предшествующий по системе,

[1] Ф. Энгельс. Диалектика природы. М., 1952, стр. 43.

обладает атомным весом, бо́льшим, чем следующий за ним:

Аргон	39.94	Калий	39.10
Кобальт	58.94	Никель	58.69
Теллур	127.61	Иод	126.92

Дальнейшее развитие науки показало, что именно положение в системе элементов, атомный номер, а не атомный вес определяет свойства элемента, свойства атома. Необходимо подчеркнуть, что, исходя в начале из атомного веса, Д. И. Менделеев в дальнейшем руководствовался положением элемента в периодической системе, т. е. атомным номером. Тем самым периодический закон не только приводит в систему химические и физические свойства элементов и их соединений, но и устанавливает основную характеристику атома. Без этого закона не могла бы быть создана физика атома, физика атомного ядра и атомных электронов.

Будучи одним из важнейших в естествознании, закон Менделеева имеет большое философское значение. Он наглядно демонстрирует учение диалектического материализма о единстве и взаимосвязи всех явлений природы, устанавливая взаимосвязь химических элементов, в частности металлов и неметаллов. В законе Менделеева выражен переход количества в качество.

Электроны и атомы

Каждый элемент отличается от другого количественными характеристиками — атомным весом и атомным номером, и качественно — всей совокупностью своих химических и физических свойств. В чем же состоят причины этих различий?

Если бы атомы действительно являлись конечными простыми субстанциями, лишенными всякой структуры, то ответить на этот вопрос было бы затруднительно. Но в природе не может быть простейших частиц — „последних кирпичей“ мироздания.

„... если вчера это углубление не шло дальше атома, сегодня — дальше электрона..., — говорит В. И. Ленин, — то диалектический материализм настаивает на временном, относительном, приблизительном характере всех этих *вех*

Периодическая система эле

Ряды	I	II	III	IV	V
1	Водород 1 H 1.0080				
2	Литий 3 Li 6.940	Бериллий 4 Be 9.02	Бор 5 B 10.82	Углерод 6 C 12.010	Азот 7 N 14.008
3	Натрий 11 Na 22.997	Магний 12 Mg 24.32	Алюминий 13 Al 26.97	Кремний 14 Si 28.06	Фосфор 15 P 30.98
4	Калий 19 K 39.096	Кальций 20 Ca 40.08	Скандий 21 Sc 45.10	Титан 22 Ti 47.90	Ванадий 23 V 50.95
	Медь 29 Cu 63.57	Цинк 30 Zn 65.38	Галлий 31 Ga 69.72	Германий 32 Ge 72:60	Мышьяк 33 As 74.91
5	Рубидий 37 Rb 85.48	Стронций 38 Sr 87.63	Иттрий 39 Y 88.92	Цирконий 40 Zr 91.22	Ниобий 41 Nb 92.91
	Серебро 47 Ag 107.880	Кадмий 48 Cd 112.41	Индий 49 In 114.76	Олово 50 Sn 118.70	Сурьма 51 Sb 121.76
6	Цезий 55 Cs 132.91	Барий 56 Ba 137.36	Лантан* 57 La 138.92	Гафний 72 Hf 178.6	Тантал 73 Ta 180.88
	Золото 79 Au 197.2	Ртуть 80 Hg 200.61	Таллий 81 Tl 204.39	Свинец 82 Pb 207.21	Висмут 83 Bi 209.00
7	Франций 87 Fr 223	Радий 88 Ra 226.05	Актиний 89 Ac 227.05	**	

* 58—71 Лантаниды	Церий 58 Ce 140.13	Празеодим 59 Pr 140.92	Неодим 60 Nd 144.27	Прометий 61 Pm (147)
	Эрбий 68 Er 167.2	Туллий 69 Tu 169.4	Иттербий 70 Yb 173.04	Лютеций 71 Lu 174.99

** 90—100 Актиниды	Торий 90 Th 232.12	Протактиний 91 Pa 231	Уран 92 U 238.07	Нептуний 93 Np 237

ментов Д. И. Менделеева

VI	VII		VIII		0
					Гелий 2 He 4.003
Кислород 8 O 16.0000	Фтор 9 F 19.000				Неон 10 Ne 20.183
Сера 16 S 32.06	Хлор 17 Cl 35.457				Аргон 18 Ar 39.944
Хром 24 Cr 52.01	Марганец 24 Mn 54.93	Железо 26 Fe 55.85	Кобальт 27 Co 58.94	Никель 28 Ni 58.69	
Селен 34 Se 78.96	Бром 35 Br 79.916				Критон 36 Kr 83.7
Молибден 42 Mo 95.95	Технеций 43 Tc (99)	Рутений 44 Ru 101.7	Родий 45 Rh 102.91	Палладий 46 Pd 106.71	
Теллур 52 Te 127.61	Иод 53 J 126.92				Ксенон 54 Xe 131.3
Вольфрам 74 W 183.92	Рений 75 Re 186.31	Осмий 76 Os 190.2	Иридий 77 Ir 193.1	Платина 78 Pt 195.23	
Полоний 84 Po 208	Астатин 85 At (211)				Радон 86 Rn 222

Самарий 62 Sm 150.43	Европий 63 Eu 152.0	Гадолиний 64 Gd 156.9	Тербий 65 Tb 159.2	Диспрозий 66 Dy 162.46	Гольмий 67 Ho 164.94

Плутоний 94 Pu (239)	Америций 95 Am (241)	Кюрий 96 Cm (242)	Беркелий 97 Bk	Калифорний 98 Cf	

познания природы прогрессирующей наукой человека. Электрон так же *неисчерпаем*, как и атом, природа бесконечна, но она бесконечно *существует*...".[1] Различие в свойствах атомов химических элементов связано с различием в их строении.

Сейчас мы знаем, что атомы состоят из двоякого рода частиц — из отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных атомных ядер. Каждый электрон имеет отрицательный электрический заряд $e = 4.80 \cdot 10^{-10}$CGSE $= 16.06 \cdot 10^{-20}$ кулонов и очень малую массу $m = 9.106 \cdot 10^{-28}$ г, составляющую около одной двухтысячной массы самого легкого атома — атома водорода. Атомное ядро заряжено положительно и несмотря на очень малые размеры (порядка 10^{-13} см) имеет сложное строение. Оно состоит из простых частиц двух типов — из протонов, имеющих положительный заряд, равный заряду электрона, и массу, в 1836.5 раза бóльшую массы электрона, и нейтронов — частиц с той же примерно массой, что и протоны, но лишенных заряда. В атомных ядрах сосредоточена почти вся масса атома; лишь небольшая ее доля приходится на электроны.

Основным положением физики атома, установленным теоретически и проверенным экспериментально, является следующее. Число электронов в атоме данного элемента равно его атомному номеру, т. е. порядковому номеру элемента в менделеевской системе. Это положение действительно служит ключом к пониманию строения атома.

Атом в целом электрически нейтрален — лишен заряда. Следовательно, числа отрицательных частиц электронов и положительных частиц — протонов — в атоме должны быть одинаковы. Значит, и число протонов должно равняться атомному номеру. Если бы атомные ядра состояли только из протонов, то атомный вес и атомный номер выражались бы одинаковыми числами. В действительности атомный вес всегда больше. Очевидно, что разность между атомным весом и атомным номером равна числу нейтронов в атомном ядре. Так, например, кислород O имеет атомный номер 8 и атомный вес 16. Следовательно, атом кислорода содержит 8 электронов,

---

[1] В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 249.

его атомное ядро несет восьмикратный положительный заряд протона, состоя из 8 протонов и 8 нейтронов.

Каким же образом удалось установить эти факты? Расскажем об этом вкратце.

Еще Фарадей установил, что при пропускании электрического тока через водный раствор соли, кислоты или щелочи для разложения одной грамм-молекулы (моля) различных веществ требуется одно и то же количество электричества.[1] Так, для разложения одного моля NaCl, KBr, NaOH нужно 96 500 кулонов электрического заряда. Для разложения двухвалентных соединений, таких, как $CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ и т. д., требуется количество, вдвое большее, и т. д.

Эти важные факты прежде всего указывают на прямую связь, существующую между валентностью и электрическими свойствами вещества. Во-вторых, из них вытекает следующее. Поскольку мы принимаем, что вещество состоит из атомов и молекул, и знаем, что в одной грамм-молекуле любого вещества содержится одно и то же число молекул, постоянство количества электричества, необходимого для разложения одного моля, означает, что само электричество имеет атомистическую природу. В самом деле, ведь постоянным в моле является именно число молекул. Если мы отнесем количество электричества, приходящееся на моль, к числу Авогадро, то получим наименьший заряд, взаимодействующий с атомом вещества. Этот заряд равен

$$e = \frac{96\,500}{6.02 \cdot 10^{23}} = 16.06 \cdot 10^{-20} \text{ кулонов} = 4.80 \cdot 10^{-10} \text{CGSE}.$$

В дальнейшем (в 1914—1916 гг.) это положение было подтверждено прямыми опытами. Электризуя мельчайшие капельки масла или частицы металла и наблюдая их движение в воздухе между пластинами конденсатора, физики установили, что капелька может нести наименьший отрицательный заряд, равный $4.80 \cdot 10^{-10}$ CGSE или кратный ему, удвоенный или утроенный. Дробные части этого заряда никогда не возникают. Следовательно, электризация означает появление на поверхности капельки

[1] Конечно, в то время Фарадей формулировал свое открытие иначе, но смысл его заключается в изложенном.

малой частицы вещества — электрона — с указанным зарядом (опыты Милликена, опыты А. Ф. Иоффе). Если обозначить электрон условным значком ⊖, то химическая реакция, протекающая при разложении соли электрическим током, может быть записана в следующем виде:

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$
$$Na^{+} + \ominus \rightarrow Na$$
$$Cl^{-} \rightarrow Cl + \ominus$$
$$2Cl \rightarrow Cl_2$$

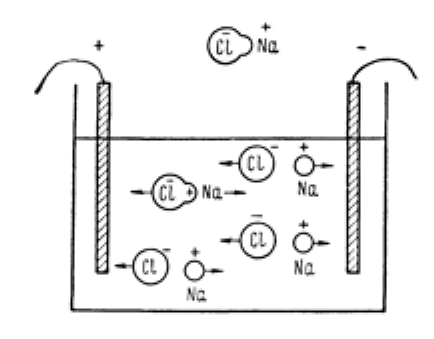


Рис. 3. Электролиз.

На катоде выделяется металлический натрий, на аноде — хлор. Схема такой реакции — электролиза — показана на рис. 3.

Если поместить электроды не в водный раствор соли, а в стеклянный баллон, в котором создан вакуум (т. е. путем откачки давление газа понижено до нескольких миллиметров ртутного столба), прохождение тока от одного электрода к другому сопровождается очень интересными явлениями. При низких давлениях из катода выходят лучи, которые, попадая на стеклянную стенку баллона, заставляют ее светиться зелено-желтым светом. Если поместить перед катодом какое-нибудь тело, оно отбросит на стенки резкую тень. Это показывает, что катодные лучи распространяются прямолинейно. Катодные лучи представляют собой поток электронов (рис. 4). Движение электронов и образует электрический ток. То, что движутся именно отдельные электроны, можно доказать, подвергнув катодные лучи воздействию электрического или магнитного поля, поместив в баллон заряженный конденсатор (рис. 5) или магнит. Катодные лучи изменяют свое направление под действием поля. Траектория электронов в электромагнитном поле зависит от напряженностей этого поля и от заряда и массы

электрона. Именно в таких опытах удалось определить очень точно не только заряд электрона, но и его массу. Научившись работать с движущимися в вакууме электронами, физики смогли перейти к изучению строения атома. Подвергая атомы бомбардировке электронами, можно выбить из них новые электроны, причем остаются положительно заряженные ионы. Эффективность бомбардировки всегда зависит от размеров мишени. Зная, какое число атомов расщепляется при данной плотности электронного пучка, можно вычислить размеры атома. Они оказались очень малыми — диаметр их порядка

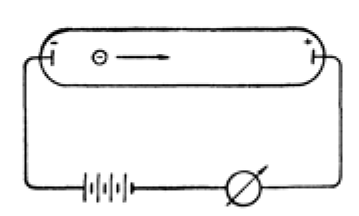


Рис. 4. Схема электронной трубки.

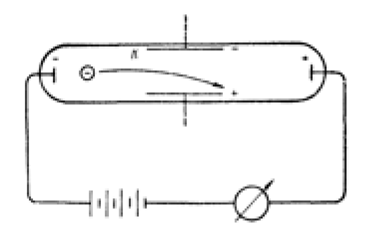


Рис. 5. Траектория электрона в электрическом поле.

10^{-8} см. После открытия радиоактивности на вооружении атомной физики наряду с электронами оказались и положительные частицы — атомные ядра. В частности, α-частицы — двукратно положительно заряженные атомы гелия, непрерывно излучаемые радием, — благодаря своей огромной энергии представляют собой великолепные снаряды, проникающие вглубь атома. В результате этих „артиллерийских" изысканий выяснилось, что атом в большой мере „пуст" — атомное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома, имеет размеры в десятки тысяч раз меньшие, чем размеры самого атома, а в остальном объеме атома расположены немногочисленные электроны, размеры которых имеют величину порядка 10^{-13} см.

Наш краткий рассказ не дает, конечно, представления об исключительной сложности работы, проделанной физиками, изучавшими строение атома. Но мы поставили своей задачей лишь бегло осветить проблемы строения атома, напомнив читателю только об основных фактах.

Особенности микрочастиц

До сих пор мы говорили об электронах и атомных ядрах как о частицах в обычном смысле слова, как об „артиллерийских снарядах", характеризуемых массой, зарядом и траекторией своего движения. Казалось бы, это вполне естественно: если можно таким способом характеризовать поведение макроскопических тел, то почему бы не назвать и субмикроскопическую частицу снарядом; ведь и настоящие снаряды состоят из таких же частиц? Дело, однако, обстоит не столь просто. Физические понятия, вполне применимые к макроскопическим объектам, оказываются не всегда пригодными для электронов и атомных ядер.

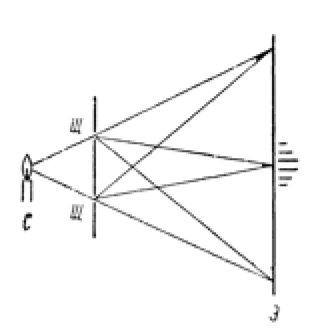


Рис. 6. Интерференция от двух щелей.

Речь шла до сих пор об атомах и молекулах. Однако наряду с веществом существует и другой вид материи — свет. Материя есть объективная реальность, существующая независимо от нашего сознания в пространстве и времени. На первый взгляд общее между веществом и светом состоит лишь в том, что и вещество и свет материальны. На самом же деле вещество и свет связаны друг с другом очень глубоко.

Свет представляет собой электромагнитные волны, периодически изменяющееся и распространяющееся с громадной скоростью $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек. электромагнитное поле. Доказательства волновой природы света дают, в частности, явления интерференции и диффракции света. Если свет от одного источника пропустить через две узких щели *Щ*, находящиеся на близком расстоянии друг от друга (рис. 6), на экране *Э* появится не изображение двух светлых щелей, как этого можно было бы ожидать, но чередующиеся светлые и темные полосы. При этом наиболее освещенным оказывается место экрана, попадающее в область геометрической тени от поверхности между щелями. Это происходит потому, что свет имеет волновые свойства. Каждая щель является

источником световых волн, которые, накладываясь друг на друга, попеременно ослабляются и усиливаются в разных точках экрана. В результате наблюдается описанная картина. Она получается еще более резкой, если пропустить свет через совокупность большого числа параллельных щелей — через так называемую диффракционную решетку. Для того чтобы эта картина получилась, нужно, чтобы ширина щелей и расстояния между ними были соизмеримы с длиной световой волны λ.

Смысл этого последнего понятия поясняется рис. 7. Длина волны — расстояние между двумя гребнями поперечных колебаний электромагнитного поля. Обычный видимый свет имеет длины волн, лежащие в интервале от 4000 до 7600 ангстрем (1 ангстрем $= 10^{-8}$ см). Чем больше длина волны λ, тем меньше частота световой волны ν (число колебаний в 1 сек.). Между длиной волны, ее частотой и скоростью света c имеется следующее простое соотношение:



Рис. 7. Световая волна.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ или } \lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Радиоволны представляют собой свет, имеющий очень большие λ и малые ν по сравнению с видимым светом; их длины волн меняются в диапазоне от сантиметров до километров. Напротив, рентгеновы лучи имеют очень малые длины волн — порядка 10^{-8} см (таковы и атомные размеры). Для того чтобы наблюдать интерференцию рентгеновых лучей, необходимы щели того же порядка величины. Оказалось, что любой кристалл представляет собой превосходную диффракционную решетку для рентгеновых лучей, так как атомы в нем расположены совершенно регулярно на расстояниях порядка 10^{-8} см. Изучая рассеяние рентгеновых лучей кристаллом, можно определить межатомные расстояния в кристалле. Об этом замечательном методе исследования кристаллов и молекул мы подробно расскажем в главе V этой книги.

Итак, свет — это электромагнитные волны. Однако имеется ряд других явлений, в которых свет обнаруживает не волновые, а совсем иные свойства.

Рассмотрим так называемый фотоэффект. Если в баллоне с впаянными в него электродами создать высокий вакуум, понизив давление не до миллиметров ртутного столба, как в опытах с катодными лучами, а до тысячных долей миллиметра, то ток в нем прекратится. Если теперь осветить катод, то ток вновь возникает (рис. 8). Явление заключается в том, что под действием света из катода вырываются электроны. Фотоэффект был открыт Герцем в 1887 г. и впервые подробно изучен А. Г. Столетовым в 1888—1890 гг.

Летящие от катода к аноду электроны обладают некоторой скоростью v и, тем самым, кинетической энергией $\frac{mv^2}{2}$. Меняя напряжение между катодом и анодом, можно установить величину этой энергии. Оказалось, что она непосредственно зависит от длины волны падающего света. Опыт и его теоретическое истолкование, данное великим физиком XX в. Эйнштейном, приводят к следующему соотношению:

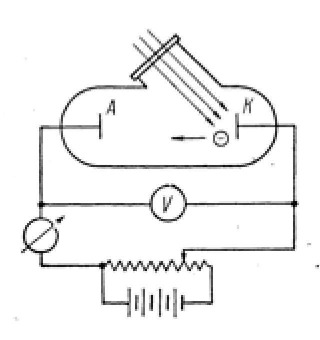


Рис. 8. Схема наблюдения фотоэффекта.

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu = \frac{mv^2}{2} + A.$$

Здесь λ — длина волны; ν — частота световой волны; A — величина, характеризующая энергию, затрата которой необходима для вырывания электрона из катода, зависящая от материала, из которого он сделан; h — некоторая постоянная величина. Смысл написанного соотношения состоит в следующем. Для вырывания каждого электрона из металла и сообщения ему данной кинетической энергии необходима световая энергия, равная $h\nu$. Величина h — постоянная Планка — очень мала и имеет значение $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек.

Величина $h\nu$ называется квантом энергии.

Изменение интенсивности падающего света постоянной частоты ν не изменяет кинетической энергии вылетающих электронов, но влияет только на их число (силу тока). Для увеличения кинетической энергии электрона

необходимо увеличить частоту света ν, т. е. величину кванта энергии $h\nu$.

Согласно соотношению Эйнштейна, с каждым электроном взаимодействует один квант, и поглощенная энергия не может равняться не целому числу квантов. Интенсивность света характеризует общее число квантов, попадающих на катод. К тем же выводам о квантовой природе света приводит изучение законов излучения накаленных твердых тел, изучение теплоемкости кристаллов и ряда других физических явлений. Квантовая природа света была показана непосредственно в опытах С. И. Вавилова.

С. И. Вавилов и его сотрудники установили, что при очень малых освещенностях человеческий глаз может наблюдать неравномерность в излучении, связанную с тем, что любой источник света испускает в каждую единицу времени разное число квантов.

Мы видим, что в одних опытах (интерференция) проявляется волновая, в других (фотоэффект) — квантовая природа света. Как показывает современная физика, любой вид энергии неотъемлемо связан с основным свойством материи — с массой. Не существует энергии вне связи с массой, как не существует движения без материи. Согласно установленному Эйнштейном закону связи массы и энергии, всякой энергии $\mathcal{E}$ соответствует масса, равная

$$m = \frac{\mathcal{E}}{c^2}.$$

Следовательно, квант света, обладающий энергией $\mathcal{E} = h\nu$, имеет массу

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$

и количество движения (импульс), равное произведению массы на скорость,

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\nu}.$$

Как это было предсказано Максвеллом и установлено на опыте П. Н. Лебедевым, свет оказывает на освещаемые тела давление, равное передаваемому освещаемому телу импульсу

$$mc = \frac{\mathcal{E}}{c}.$$

Давление света, тем самым, непосредственно демонстрирует общий закон эквивалентности массы и энергии для излучения:

$$m = \frac{\mathscr{E}}{c^2}, \quad \mathscr{E} = mc^2.$$

Таким образом, квант света, иначе называемый фотоном, является своего рода частицей, однако в отличие от частиц вещества — электрона, протона и т. д. — фотон не имеет массы покоя — важной физической константы, характеризующей частицу вещества. Фотон не покоится ни в какой системе координат, но всегда движется со скоростью света c. Масса покоя фотона равна нулю.[1]

Связь между квантовыми и волновыми свойствами света можно установить следующим образом. Выше мы изобразили световую волну. Волновое движение, периодическое колебание напряженности электрического поля световой волны можно представить простой формулой

$$E = E_0 \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Здесь t — время; x — координата, отсчитываемая вдоль направления движения волны; E_0 — амплитуда колебаний.

Эта формула показывает периодичность световых колебаний в пространстве и времени. Интенсивность света, количество световой энергии, переносимое волной, пропорционально квадрату напряженности — величине E^2. Так, количество электрической световой энергии, заключенное в некотором объеме V, заполненном равномерным

---

[1] Как показывает теория относительности Эйнштейна, масса любого тела зависит от его скорости v:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

m равно массе покоя m_0, если скорость тела v равна нулю. Изменение массы тела при изменении его скорости становится заметным только при очень больших скоростях v, соизмеримых со скоростью света c. Приведенное соотношение точно подтверждается опытом. Для фотонов $v = c$ и, следовательно, масса покоя $m_0 = 0$, иначе мы получили бы бесконечно большую массу m.

излучением с частотой ν, равно $\frac{E^2V}{8\pi}$. Это значит, что в объеме V содержится n квантов энергии $h\nu$, причем

$$nh\nu = \frac{E^2V}{8\pi}.$$

Если мы поставим вопрос иначе, а именно спросим, какова вероятность встретить квант света в объеме V, заполненном световыми волнами, характеризуемыми напряженностью E, то окажется, что эта вероятность пропорциональна величине $\frac{E^2V}{8\pi}$. Именно такая постановка вопроса характерна для квантовой механики.

Опыт показывает, что волновые свойства присущи не только свету, но вообще любым движущимся частицам материи.

Мы указывали, что световые — рентгеновы — лучи дают при отражении от кристалла диффракционную картину. В 1926 г. было найдено, что частицы вещества — электроны — также способны диффрагировать при отражении кристаллов, т. е. обладают волновыми свойствами. В этом смысле поток электронов аналогичен световому лучу — потоку фотонов. В наши дни эти волновые свойства электронов (а также протонов и нейтронов) нашли весьма важные применения в науке и технике. Как известно, и физики, и химики, и биологи широко пользуются в настоящее время электронным микроскопом. Предел увеличения обычного оптического микроскопа кладется диффракционными явлениями. Нельзя увидеть хорошее изображение объекта, если его размеры имеют тот же порядок величины, что и длина волны падающего света, потому что вся картина смажется диффракцией. Но если бы мы могли уменьшить длину волны света, то можно было бы получить гораздо бо́льшие увеличения. Оказывается, что такая возможность, отсутствующая в обычной оптике, имеется в оптике электронной. Дело в том, что связь между волновыми и обычными, корпускулярными свойствами электронов или любых других частиц вещества выражается простым соотношением, впервые установленным Де-Бройлем:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где λ — длина электронной волны, h — постоянная Планка, m — масса электрона, v — его скорость.[1] Из этой формулы видно, что длина электронной волны λ может меняться по произволу — для этого достаточно изменить напряжение в катодной трубке, являющейся источником электронов и тем самым изменить скорость электронов v. Электронный микроскоп позволяет получать фотографии весьма малых объектов — даже крупных молекул гемоцианина и других белковых веществ. Еще бо́льшие возможности имеет микроскоп протонный.

Ввиду того, что квантовая постоянная h — величина очень малая, квантовые, микроскопические свойства вещества и света проявляются лишь в свойствах микрообъектов — электронов, атомов, фотонов. Квантовые свойства микрочастиц переходят в обычные свойства макрообъектов, описываемых классической физикой, когда большое число микрочастиц объединяется в макроскопическое тело. Не существует никакой непереходимой грани между микро- и макромиром — мир един и едины наиболее общие законы природы.

Вследствие того, что микрочастицы имеют волновые свойства, к ним оказываются неприменимыми понятия, выработанные наукой на основании изучения поведения обычных тел. Таким понятием является, в частности, понятие *траектории*. Имеет полный смысл говорить о траектории обычного тела — скажем, артиллерийского снаряда. Знать траекторию тела — это значит знать его *положение* и *скорость* в каждый момент. Если известны начальное положение и скорость снаряда и закон его движения, то можно с большой точностью предсказать, где он будет по истечении заданного времени и какова будет скорость его движения. Напротив, если мы имеем дело с электроном в атоме, то говорить об его траектории в строгом смысле слова уже невозможно именно вследствие волновых свойств.

Что такое траектория волны, если волна сама по себе не может иметь фиксированного положения? Квантовая

---

[1] Легко видеть, что это соотношение аналогично соотношению для фотона $p = mc = \frac{h}{\lambda}$ (стр. 59). Заменяя c на v, получаем соотношение Де-Бройля.

механика приводит к следующему соотношению между положением и скоростью частицы. Если частица с массой m находится на прямой линии в интервале от x до $x+\Delta x$, то ее скорость также не имеет определенного значения, а лежит в интервале от v до $v+\Delta v$. Имеет место условие

$$m\Delta v\Delta x = h$$

или

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} \text{ и } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v}.$$

Это значит, что чем точнее определено положение частицы, чем меньше Δx, тем больше неточность в значении скорости Δv и наоборот. Неточности Δx, Δv тем меньше, чем больше масса частицы m, и поэтому заметно сказываются только в случае частиц с малой массой. Указанное выше соотношение неточностей или неопределенностей выражает волновые свойства микрочастиц.

Физики-идеалисты, в том числе и Гайзенберг, впервые установивший это соотношение, утверждают, что оно означает ограниченность нашего познания, „свободу воли“ электрона, нарушение принципа причинности и т. д. В действительности соотношение неопределенностей показывает, что микрочастицы имеют волновые свойства и не могут рассматриваться как простые корпускулы. Соотношение неопределенностей никак не противоречит принципу причинности и не только не кладет предела нашему познанию, но уточняет познание материи, как объективной реальности, существующей и движущейся в пространстве и времени. Понятия траектории, координаты и скорости не являются категориями, имеющими везде и всюду неизменный смысл. К электрону в атоме эти понятия неприменимы.

Волновые свойства электронов, протонов и т. д. столь же реальны, как и корпускулярные. Поведение электрона как частицы или как волны определяется условиями взаимодействия с другими телами. В одних конкретных условиях взаимодействия проявляются волновые, в других — корпускулярные свойства. При прохождении электронов через диффракционную решетку (при взаимодействии с решеткой) проявляются волновые свойства. В другом случае взаимодействия проявляются свойства

корпускул, так, заряженные частицы, летящие в камере Вильсона[1], благодаря взаимодействию с газовыми молекулами движутся как частицы, а не как волны.

Таким образом, взаимодействие микрообъекта с другими телами служит „проявителем“ свойств в одних случаях волновых, в других — корпускулярных: „... вскрытое в итоге развития оптики «непреодолимое» противоречие волновых и корпускулярных свойств, — говорит С. И. Вавилов, — есть новое выражение диалектики природы, реального единства противоположностей. Упрощенные механические представления классической физики о непрерывных волнах и прерывных частицах, якобы исключающих друг друга, в действительных явлениях природы уживаются одновременно. Это непривычное для нас противоречивое единство свидетельствует только о недостаточности и примитивности всей механической картины. Материя действительного мира бесконечно сложнее упрощенных метафизических образов, возникших у нас в силу привычки и длительного обыденного опыта“.[2] И в другом месте: „Материя, т. е. вещество и свет, одновременно обладает свойствами волн и частиц, но в целом это не волны и не частицы и не смесь того и другого“.[3]

Корпускулярные свойства электрона и других частиц выражаются в том, что, например, при соударении электрона с атомом частица действует, как единое целое (опыты с камерой Вильсона). Проявление волновых свойств означает, что в данных условиях на движение электрона влияют не только физические условия в одной точке пространства, но и во всей системе, к которой принадлежит электрон.

Как же понимать волновые свойства электрона? В случае световой волны колеблется электрическое (и магнитное) поле. Мы видели, что связь между волно-

---

[1] В камеру Вильсона помещается насыщенный водяной пар. При пролете в такой среде заряженной частицы — электрона, протона, α-частицы и т. д. — на ее пути конденсируются мельчайшие капельки воды благодаря ионизации молекул. Таким образом, путь микрочастицы становится видимым, ее след может быть сфотографирован и изучен.

[2] С. И. Вавилов. Глаз и солнце. Научно-популярная серия. Изд. АН СССР, 1950, стр. 41.

[3] Там же, стр. 44.

выми и фотонными свойствами света выражается пропорциональностью квадрата напряженности электрического поля световой волны числу фотонов или вероятности нахождения фотона в данном объеме. Аналогичным образом квантовая механика характеризует электронную волну некоторой функцией, обозначаемой греческой буквой пси ψ. Эта функция описывает волну; в частности, для движущегося свободного электрона она имеет следующий вид:

$$\psi = \psi_0 \cos 2\pi \frac{mv}{h}\left(\frac{vt}{2} - x\right).$$

Подобно тому, как величина E^2V (стр. 61) характеризует вероятность нахождения фотона в объеме V, величина ψ^2V характеризует вероятность нахождения электрона в объеме V. Квантовая теория отвечает прежде всего именно на вопросы о вероятности. В то же время квантовая теория дает возможность точного расчета значений энергии и момента количества движения электронов в атомах и молекулах, расчета величин, выражающих самые разнообразные свойства вещества.

Строение атома

Как же ведут себя электроны в атоме? Каково их взаимоотношение с положительно заряженными атомными ядрами? Что за система атом?

Особенно ценные сведения о строении атома дает изучение атомных спектров. Свет, испускаемый любым веществом при его нагревании, электрическом или каком-либо ином возбуждении, характеризуется определенным спектром.

На улицах городов мы видим множество разноцветных огней световых реклам. Это светятся под влиянием электрического разряда атомы газов, заключенных в стеклянные трубки, — атомы неона, аргона, ртути. Если смотреть на такую светящуюся трубку через призму спектроскопа, мы увидим большое число цветных линий — линейчатый спектр атома. Длины волн света, соответствующие этим линиям, и их относительные интенсивности характерны для излучающего вещества, для данного сорта атомов. Крупнейшей победой науки явилось теоретическое объяснение происхождения спектра, создание

метода расчета спектра на основе знания одного лишь числа электронов в атоме.

После того, как было установлено, что атомы состоят из электронов и атомных ядер, физики стали искать объяснения устойчивости атома. В самом деле, электрон и ядро, как носители противоположных электрических зарядов, должны притягиваться друг к другу и сливаться воедино. Если считать, что электрон вращается вокруг ядра, подобно тому, как Земля вращается вокруг Солнца, то сила взаимного притяжения электрона и ядра уравновесится центробежной силой и в механическом отношении такая система будет устойчивой. Здесь, однако, возникает другая трудность. Атом — не просто механическая система.

Электродинамика показывает, что заряженная частица, движение которой неравномерно или непрямолинейно, обязательно испускает свет и поэтому теряет свою энергию. Будучи заряженным, электрон должен двигаться вокруг ядра по спирали с убывающим радиусом, непрерывно испуская свет все большей и большей частоты и в конце концов упасть на ядро. Значит, и такая система неустойчива, и атом должен быть устроен как-то иначе.

В 1913 г. датский физик Бор предположил, что классическая электродинамика неприменима к атому. Бор сформулировал постулат, согласно которому электрон, обращающийся по круговой или эллиптической орбите вокруг атомного ядра, не испускает света. При этом электрон может обращаться лишь по орбитам со строго определенными радиусами, имея на этих орбитах лишь строго определенные значения энергии. Согласно теории Бора, испускание и поглощение света атомом может происходить только в результате мгновенного перехода электрона с одной орбиты на другую. Частота световой волны, испускаемой или поглощаемой при переходе электрона с орбиты 1 на орбиту 2, на которых он имеет энергии, соответственно равные $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$, выражается соотношением

$$\nu_{12} = \frac{1}{h}(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2).$$

На рис. 9 показана схема орбит и переходов между ними для простейшего атома — атома водорода, построен-

ного из одного протона и одного электрона. Несмотря на то, что с помощью планетарной модели атома, предложенной Бором, удалось истолковать и рассчитать спектр атома водорода и других элементов, в настоящее время эта модель представляет лишь исторический интерес. Модель Бора является внутренне противоречивой. Нельзя считать, что электрон при своем движении по орбите подчиняется законам классической физики и в то же время не излучает света. Природа переходов с одной

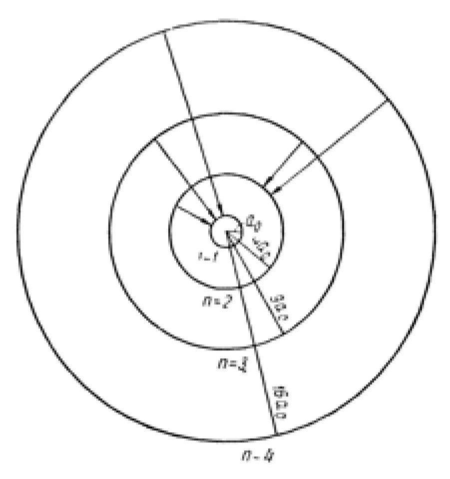


Рис. 9. Схема орбит в атоме водорода (по Бору).

орбиты на другую также остается совершенно непонятной.

После открытия волновых свойств электрона стало ясным, что нельзя говорить об орбитах электрона в атоме, т. е. о траекториях его движения. Квантово-механическая теория, основанная на учете волновых свойств электрона, лишена этих противоречий и дает возможность очень точно рассчитать важнейшие свойства атома водорода и приближенно рассмотреть свойства многоэлектронных атомов.[1] Квантово-механическая теория атома (например

---

[1] Как уравнения классической механики, так и основное уравнение квантовой механики — волновое уравнение Шредингера — имеют точные решения лишь при рассмотрении задачи, относящейся

атома водорода) показывает, что электрон, находящийся под действием силы притяжения к положительно заряженному атомному ядру, может обладать лишь строго определенными, а не произвольными значениями энергии. Как говорят, энергия электрона в атоме квантована. Так, в случае атома водорода энергия электрона и тем самым энергия атома равна

$$\mathcal{E}_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2},$$

где n может иметь значения 1, 2, 3 и т. д., но не промежуточные между этими целыми числами.

Энергию электрона в атоме следует считать отрицательной, так как нужно затратить работу для отрыва электрона от ядра, для ионизации атома. Это означает, что энергия связанного электрона меньше, чем свободного.

Спрашивается, каким же образом из волновых свойств электрона вытекает дискретность, квантованность значений его энергии в атоме?

Трудно ответить на этот вопрос, не прибегая к математическому рассмотрению. Некоторое понятие о существе дела дает следующий пример. Представим себе струну с закрепленными концами. Вообще говоря, струна способна к колебательному, волновому движению. Но при данной длине струны она сможет колебаться лишь с вполне определенными длинами волн, а именно с длинами $\lambda = 2l$, l, $2l/3$, $l/2$ ... и вообще $2l/n$, где $n = 1, 2, 3$ ..., если l — расстояние между закрепленными концами струны (рис. 10). В квантовой механике электрона определенному значению длины волны в рассмотренной модели соответствует определенное значение энергии электрона. Таким образом, давая лишь волновую характеристику

к одному или двум телам. Атом водорода состоит из одного протона и одного электрона и поэтому волновое уравнение в этом случае решается точно. Задача многоэлектронного атома, начиная с атома гелия, решается приближенно, так же как и аналогичные задачи небесной механики. Для атомов — систем с одним ядром и многими электронами — приближенные методы хорошо разработаны. В частности, широкое применение получил метод, предложенный советским физиком В. А. Фоком и английским физиком Хартри.

местонахождения электрона в атоме, квантовая теория одновременно точно определяет возможные значения его энергии. Оказывается, что, обладая одним из этих значений энергии $\mathscr{E}_1$, $\mathscr{E}_2$, $\mathscr{E}_3 \ldots$, находясь на одном из этих энергетических уровней, атом устойчив. Однако он может изменить запас энергии при переходе с одного уровня на другой. При этом происходит испускание или поглощение света, в зависимости от того, является ли исходный уровень более высоким или более низким, чем конечный. На рис. 11 показана схема энергетических уровней атома водорода и схема переходов между ними. Частоты колебаний световых волн, испускаемых или поглощаемых атомом, даются условием Бора (см. стр. 66):

$$\nu_{n_1 n_2} = \frac{1}{h}(\mathscr{E}_{n_1} - \mathscr{E}_{n_2}).$$

Так, в спектре атома водорода должны наблюдаться и действительно наблюдаются линии с частотами

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right).$$

Рис 10 Стоячие волны на струне.

Уровни на схеме рис. 11 расположены в порядке возрастающей энергии, выраженной в электрон-вольтах. 1 eV (электрон-вольт) — это кинетическая энергия, приобретаемая электроном, движущимся в поле с разностью потенциалов в 1 вольт, согласно уравнению

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

(см. стр. 58). 1 eV равен $1.6 \cdot 10^{-12}$ эрг.

На схеме показаны переходы между уровнями и отвечающие им длины волн. Так, при $n_1 = 1$ и $n_2 = 2$, 3, 4... получается серия линий Лаймана, наблюдаемая в далекой ультрафиолетовой области спектра; при $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5 \ldots$ — серия Бальмера, расположенная в видимой области. Серии Пашена ($n_1 = 3$, $n_2 = 4,5 \ldots$), Брэкэтта ($n_1 = 4$, $n_2 = 5, 6 \ldots$), Пфунда ($n_1 = 5$, $n_2 = 6, 7 \ldots$) попадают уже в инфракрасную область.

На рис. 12 показаны спектральные линии атома водорода, расположенные в видимой области спектра — линии серии Бальмера. Их частоты имеют значения

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right);\ n = 3,\ 4,\ 5\ldots$$

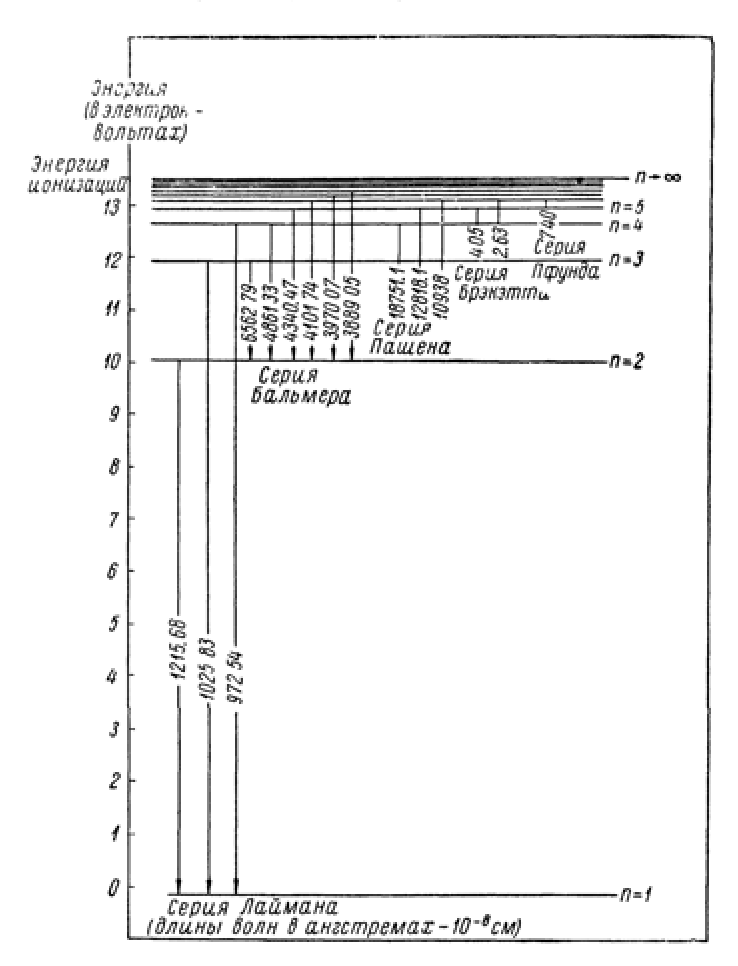


Рис. 11. Энергетические уровни атома водорода.

Таким образом, электрон в атоме может быть охарактеризован **главным квантовым числом** n, опреде-

ляющим величину его энергии. Это число может иметь любые целые значения, начиная с единицы. Однако этим не исчерпываются сведения, которые можно получить об электроне в атоме. Как эксперимент (изучение спектров, магнитных свойств атомов и т. д.), так и теория (квантово-механические расчеты), наряду со значением энергии электрона дают еще и величину момента количества движения электрона. Чтобы объяснить, о чем идет речь, вернемся для наглядности к орбитальной модели атома. Двигаясь по орбите, имеющей радиус r, со скоростью v, электрон имеет момент количества движения, численно равный mvr (рис. 13). Скорость — направленная величина, так называемый вектор. На рисунке и скорость и радиус обозначены стрелками. Момент количества движения — также направленная, век-

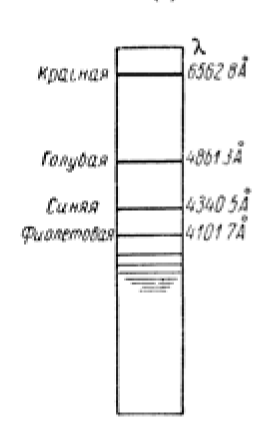


Рис. 12. Спектр водорода (серия Бальмера).

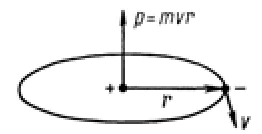


Рис. 13 Момент количества движения электрона.

торная величина; его направление следует считать перпендикулярным к $\vec{v}$ и $\vec{r}$, т. е. перпендикулярным к плоскости орбиты. Квантовая механика показывает, что момент количества движения, обозначаемый буквой $\vec{p}$, так же как и энергия, может иметь дискретные значения, равные

$$\vec{p} = \sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi},$$

причем l может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$. Так, если главное квантовое число электрона n, определяющее его энергию, равно, например, 3, то **орбитальное квантовое число** l может рав-

няться либо 0, либо 1, либо 2, но не больше. Соответственно момент количества движения p равен либо 0, либо $\sqrt{2}\frac{h}{2\pi}$, либо $\sqrt{6}\frac{h}{2\pi}$.

В атоме водорода энергия электрона практически зависит только от n, но не от l. У многоэлектронных атомов энергия электронов оказывается зависящей как от n, так и от l, так как взаимодействие различных электронов в одном и том же атоме существенно связано с их моментами количества движения.

При одном и том же значении главного квантового числа n электрон может характеризоваться разными значениями числа l.

Как „выглядит" атом в этих разных состояниях? Мы отказались от наглядной орбитальной модели. Нас, однако, не удовлетворяет точное знание энергии и момента количества движения электрона. Мы, кроме того, хотим наглядно представить себе строение атома. Это стремление законно и естественно.

Как уже говорилось выше, невозможно рассматривать электрон в атоме как классическую частицу. Квантовая механика определяет лишь вероятность нахождения электрона в данной части предоставленного ему объема атома. Эту вероятность можно рассчитать с большой точностью. Так как электрон, будучи волной, не может быть фиксирован в данной точке, он оказывается как бы „размазанным" по всему объему атома. Принято в этой связи говорить об „электронном облаке". В корпускулярных проявлениях это — „облако" вероятности местонахождения электрона в атоме, причем бóльшая густота облака означает бóльшую плотность вероятности. Как же выглядят эти электронные облака в разных состояниях?

Оказывается, что форма электронного облака очень сильно зависит от значения квантового числа l. Если это число равно нулю, то электронное облако имеет сферическую форму, если $l=1$, — форму тела вращения, полученного из „восьмерки", при бóльших значениях l — более сложную форму. На рис. 14 показан вид атома водорода в разных состояниях при разных значениях чисел n и l. Несмотря на известную непривычность

такого представления атома, оно, несомненно, дает гораздо больше, чем орбитальная модель Бора.

Прежде чем перейти к рассмотрению интересующей нас связи между строением атома и его химическими свойствами, нам придется разобрать еще и другие квантовые числа. Атом устроен не так уж просто.

Не останавливаясь на подробностях, укажем, что для характеристики поведения атома в силовом поле — электрическом и магнитном — приходится вводить третье, так называемое магнитное квантовое число.

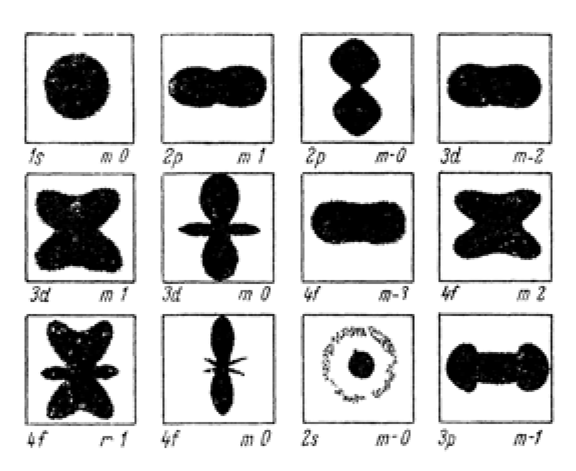


Рис. 14. Электронное облако атома водорода в различных состояниях.

Дело в том, что наличие у электрона орбитального момента количества движения одновременно означает наличие определенного магнитного момента — электрон в атоме ведет себя как магнит при всех значениях l, отличных от нуля. Если атом с орбитальным числом $l=1$ поместить между полюсами магнита (рис. 15), то „восьмерка“ может ориентироваться по отношению к магнитным силовым линиям лишь вполне определенными способами. Значение проекции момента количества движения на направление магнитного поля определяется магнитным квантовым числом m, имеющим значения $-l$, $-l+1$, $-l+2, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l$, т. е. в данном случае $-1, 0, 1$.

Наконец, расскажем о спине электрона. Более подробное изучение атомных спектров показало, что наряду с „орбитальным“ моментом количества движения электрон всегда характеризуется своим собственным моментом количества движения, называемым спином. Это свойство присуще как электрону в атоме, так и свободному электрону, не подвергающемуся действию внешних сил. Наличие спина есть основное свойство электрона, присущее ему наравне с постоянным электрическим зарядом. Наглядно можно представлять себе электрон как очень малый волчок, вращающийся вокруг собственной оси (рис. 16) с моментом количества движения, равным

$$p_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi}.$$

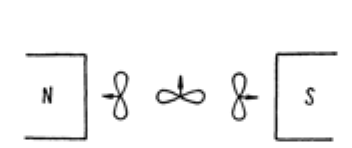


Рис. 15. Ориентация атома в $2p$-состоянии в магнитном поле.

Рис. 16. Спин электрона.

Проекции спинового момента количества движения на направление внешнего поля равны $s\frac{h}{2\pi}$, причем спиновое квантовое число s может иметь лишь два значения, $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Наличие спина также определяет магнитные свойства электрона. Каждый электрон ведет себя, как маленький магнитик.[1]

Таким образом, электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Повторим вкратце сказанное об этих числах.

[1] Наглядное представление спина, как вращения электрона вокруг собственной оси, нестрого. Здесь мы не имеем возможности рассказать о строгой теории спина.

1. Главное квантовое число n может принимать целые значения 1, 2, 3... Оно определяет энергию электрона, энергию атома.

2. Орбитальное квантовое число l может принимать целые значения 0, 1, 2..., $n-1$. Оно определяет момент количества движения электрона; в многоэлектронных атомах разным значениям l соответствуют и несколько разнящиеся энергии.

3. Магнитное квантовое число m может принимать значения $-l, -l+1, ..., -1, 0, 1, ..., l-1, l$ и, следовательно, всего $2l+1$ значений. Оно характеризует поведение атома во внешнем магнитном (а также электрическом) поле, выражая проекцию момента количества движения электрона на направление поля.

4. Спиновое квантовое число s может иметь лишь два значения, $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Оно характеризует присущий всякому электрону (свободному или находящемуся в атоме) специфический момент количества движения и связанный с ним магнетизм.

Эти квантовые свойства электронов и атомов установлены и теоретически и экспериментально с большой степенью точности. Изучение спектров, магнитных и электрических свойств атомов и т. д. непосредственно доказало квантование — дискретность возможных значений энергии и момента количества движения электрона в атоме, существование спина и дискретность возможных ориентаций атома в магнитном поле, характеризуемых квантовыми числами m и s.

Строение атома и периодический закон

Вернемся теперь к интересующему нас вопросу о связи между строением атома и его положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Как мы видели, именно открытие периодического закона позволило по-настоящему поставить вопрос о строении атома.

Электроны в атомах находятся в различных состояниях с разными энергиями и моментами количества движения. Эти состояния могут быть просто охарактеризованы набором квантовых чисел. Химические и физические свойства атома зависят от того, в каком состоянии находятся электроны атома. Поскольку эти свойства

подчиняются периодическому закону Д. И. Менделеева, должна существовать периодичность в распределении электронов по доступным им состояниям. Для того чтобы разобраться в этом распределении, необходимо иметь в виду два существенных положения, которым подчиняются атомы и электроны.

Первое достаточно очевидно. При прочих равных условиях электрон находится в том состоянии, в котором его энергия наименьшая. Если электрону сообщена бо́льшая энергия, но он имеет возможность перейти на более низкий энергетический уровень, то это последнее и осуществится, причем избыток энергии выделится в виде света или иным путем. Второе положение, являющееся законом природы, в отличие от первого, совершенно не очевидно и читателю придется принять его на веру.

Речь идет о так называемом принципе Паули. Этот принцип гласит, что в одном и том же атоме или молекуле состояния всех электронов различны, или, иными словами, не существует двух электронов в одной и той же системе, все четыре квантовых числа которых были бы одинаковы. Хотя бы одно квантовое число должно иметь разные значения для этих электронов.

Располагая этими двумя принципами, мы можем установить связь между электронным строением атома и его положением в периодической системе. Разберем последовательно строение атомов ряда элементов, помня, что атомный номер элемента выражает число электронов в нейтральном атоме.

Начинаем с первого элемента — водорода. Наименьшее возможное значение энергии единственного электрона в атоме H соответствует наименьшему значению главного квантового числа n, т. е. $n = 1$. Значит, $l = 0$ (наибольшее значение l есть $n - 1$), $m = 0$ и s имеет произвольное значение $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Для удобства воспользуемся общепринятым способом записи электронных состояний, в котором главное квантовое число записывается цифрой, а число l — буквой, причем условно буквой s обозначается состояние с $l = 0$, буквой p — с $l = 1$, буквой d с $l = 2$, буквой f — с $l = 3$. В атоме H электрон находится в состоянии $1s$. В следующем

атоме — атоме He — два электрона. Они оба находятся в состоянии 1*s*, но по принципу Паули их спины имеют при этом разные знаки, $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Обозначая знак спина направлением стрелки, мы представим состояния атомов H и He следующим образом:

	1s
1. H	↑
2. He	↑↓

У лития три электрона. Легко видеть, что третий электрон уже не может попасть в клеточку 1*s* — принцип Паули не допускает этого. Очевидно, что энергия третьего электрона должна быть более высокой, чем первых двух. Он попадает в состояние 2*s*. Итак,

	1s	2s
3. Li	↑↓	↑

и у Be

	1s	2s
4. Be	↑↓	↑↓

Пятый электрон атома бора должен попадать в следующую клетку. Но при главном квантовом числе $n=2$ число l может иметь уже два значения: $l=0$ и $l=1$. При $l=0$ число $m=0$, при $l=1$ оно имеет три значения: $m=-1, 0, 1$. Соответственно состоянию с $n=2$, $l=1$, т. е. 2*p*-состоянию, принадлежат уже три клеточки, в каждой из которых может поместиться по два электрона с антипараллельными спинами. Второй период менделеевской системы изобразится следующими схемами строения атомов:

	1s	2s	2p		
5. B	↑↓	↑↓	↑		
6. C	↑↓	↑↓	↑	↑	
7. N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
8. O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9. F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10. Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Теория и опыт (спектроскопический) показывают, что заполнение p-клеточек происходит по определенному правилу — электроны располагаются прежде всего по клеточкам, отвечающим различным значениям магнитного квантового числа m так, чтобы суммарный спин атома был максимален.

Подобно тому, как у атома He электронами использованы все возможности, отвечающие главному квантовому числу $n=1$, у атома Ne заполнены все клеточки, отвечающие $n=2$.

Это принято называть заполнением оболочки атома, т. е. заполнением всех возможных состояний, соответствующих данному значению главного квантового числа. У следующего за неоном элемента — у Na — начинается новая оболочка — одиннадцатый электрон Na попадает в состояние 3s, и т. д. Имеем:

		1s	2s	2p			3s	3p		
11.	Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
12.	Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
13.	Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		
14.	Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
15.	P	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
16.	S	↑↓	↑↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
17.	Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
18.	Ar	↑↓	↑↓	↑↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

и

		1s	2s	2p			3s	3p			3d	4s
19.	K	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↑↓	↑↓		↑

Остановимся на этом.

Сказанного достаточно, чтобы понять, чем определяется периодичность свойств химических элементов, открытая Д. И. Менделеевым. Естественно думать, что за физические и химические свойства атома ответственны прежде всего его **внешние электроны** — те электроны, главные квантовые числа которых имеют наи-

большее значение. В самом деле, обладая наибольшей энергией, эти электроны легче всего могут быть отделены от атома, они дальше всего отстоят от его ядра и легче всего подвергаются внешним воздействиям. В то же время внутренние электроны защищены от этих воздействий внешними. Как мы увидим, такое рассуждение (подкрепляемое и строгими теоретическими расчетами) находится в полном согласии с известными нам химическими и физическими свойствами элементов. Поэтому для того, чтобы разобраться в этих свойствах, нужно прежде всего рассмотреть состояния внешних электронов, т. е. тех электронов, которые находятся за пределами заполненной оболочки.

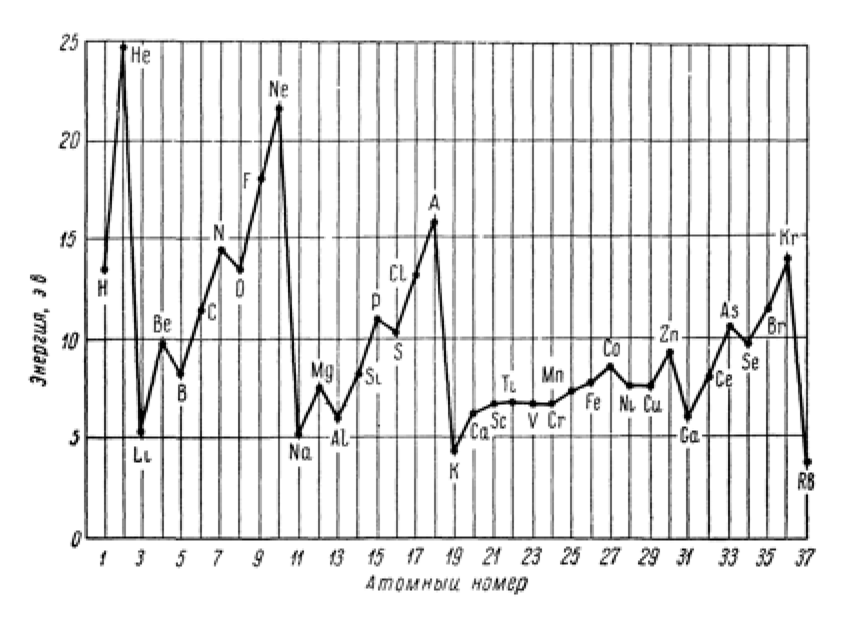


Рис. 17. Зависимость энергии ионизации атомов от атомного номера.

Периодичность в свойствах становится очевидной сразу. Сопоставим He, Ne и Ar. У этих атомов оболочки являются целиком заполненными и в этом отношении эти три элемента аналогичны. У Li, Na, K сверх заполненной оболочки имеется по одному электрону, находяще-

муся в *s*-состоянии. Формы электронных облаков этих атомов аналогичны. У Be, Mg и т. д. сверх заполненной оболочки имеется по два электрона в *s*-состоянии. Сходство в физических и химических свойствах является прямым следствием сходства в строении атома в виде и характере электронного облака. В этом смысле очень показательна зависимость энергии, необходимой для отрыва электрона от атома, для ионизации атома, от его атомного номера, т. е. от числа электронов. Кривая, выражающая эту зависимость, показана на рис. 17. Мы видим, что для данного ряда легче всего оторвать электрон от элемента первой группы и труднее всего от элемента группы благородных газов. Последнее показывает, что заполненная электронная оболочка является особенно устойчивой.

Как видно из рис. 17, энергия ионизации атома находится в периодической зависимости от числа электронов в атоме, т. е. от положения атома в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Периодичность заложена в самой структуре атомов. Объяснение периодичности химических свойств элементов также следует искать в строении атома, в структуре его электронной оболочки.

Глава IV

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Молекула и атомы

Атомы в молекуле соединены друг с другом химическими связями. Это те связи, которые в структурных химических формулах принято изображать черточками — валентными штрихами. Мы видели, что, основываясь на существовании валентных связей, А. М. Бутлерову удалось построить всеобъемлющую теорию химического строения. Понятие о валентных связях закономерно вытекает из всей совокупности опытов, и химический смысл этого понятия совершенно ясен. Спрашивается, какова физическая природа этих связей?

В предыдущей главе мы рассказали об электронном строении атома. Ясно, что именно в нем следует искать ответа на поставленный вопрос.

Химические связи характеризуются прежде всего способностью разрываться и возникать при определенных реакциях вещества. Эти связи могут быть охарактеризованы количественно значениями присущих им физических величин. Важнейшими и типичнейшими величинами являются *энергия связи* и *длина связи*, т. е. расстояние между атомами (атомными ядрами), соединенными такой связью.

Рассмотрим простейший случай молекулы, в которой имеется лишь одна связь — двухатомной молекулы (например H_2, O_2, Cl_2, HCl, CO, $NaCl$ и т. д.). Очевидно, что процесс образования молекулы H_2

$$H + H \rightarrow H_2$$

идет в указанном направлении потому, что свободные атомы образуют систему, менее устойчивую, чем молекула; иными словами, энергия свободных атомов больше, чем энергия молекулы, из них образующейся. Для того чтобы разорвать молекулу, нужно затратить работу, равную энергии связи, *энергии диссоциации*. Величина ее, меняющаяся в достаточно широких пределах для различных связей, может быть определена рядом методов, в частности при помощи изучения теплового баланса химического процесса и из спектроскопических измерений.

Наряду с энергией химическая связь характеризуется определенной длиной. Рассматриваемая нами двухатомная молекула имеет определенные размеры — в обычных условиях атомные ядра в такой молекуле находятся на свойственном ей конечном расстоянии друг от друга. Это расстояние называется *равновесным*. Для его увеличения или уменьшения необходимо затратить работу. Это значит, что равновесному межатомному расстоянию отвечает наименьшая возможная для молекулы энергия. Длины связей определяются рентгенографическим и электронографическим методами. Об этом будет подробно рассказано в следующей главе.

Сказанное может быть наглядно представлено графически. Будем исходить из свободных атомов, находящихся друг от друга на большом расстоянии r. Пусть это расстояние настолько велико, что атомы не взаимодействуют друг с другом. Значит, в этих условиях энергия их взаимодействия равна нулю. Теперь будем сближать атомы. Если они способны соединиться в молекулу, то при их сближении будет действовать сила взаимного притяжения и общая энергия двух атомов будет понижаться. Это можно представить графиком, на котором по вертикальной оси отложено значение энергии $\mathcal{E}$, а на горизонтальной — значение междуатомного расстояния (рис. 18). При дальнейшем сближении атомов наряду с силами притяжения будут действовать силы отталкивания. На некотором расстоянии r_0 силы отталкивания и силы притяжения уравновешиваются. Это — равновесное расстояние, так как на расстояниях r, больших r_0, преобладают силы притяжения и атомы сближаются, а на расстояниях r, меньших r_0, преобладают силы отталкивания и атомы расходятся. Только при $r = r_0$ атомы

находятся в равновесии. Поэтому при $r = r_0$ энергия системы минимальна и, соответственно, минимальна энергия взаимодействия. В самом деле, мы должны считать энергию взаимодействия атомов отрицательной, так как для разрыва связи нужно затратить работу. Энергия связи есть энергия взаимодействия атомов на равновесном расстоянии r_0, на нашем графике она обозначена буквой D. При дальнейшем уменьшении расстояния преимущественно действуют силы отталкивания, и энергия взаимодействия убывает. На расстоянии, равном нулю, силы отталкивания и энергия отталкивания бесконечно велики. Все это отражено графиком — так называемой **потенциальной кривой**. Поведение молекулы может быть представлено наглядной моделью. Представим себе, что по контуру кривой рис. 18 может кататься шарик. Ясно, что куда бы его ни отодвинуть, он будет скатываться в ямку при $r = r_0$. Это и означает, что в молекуле, предоставленной самой себе, атомы устанавливаются на равновесном расстоянии r_0.

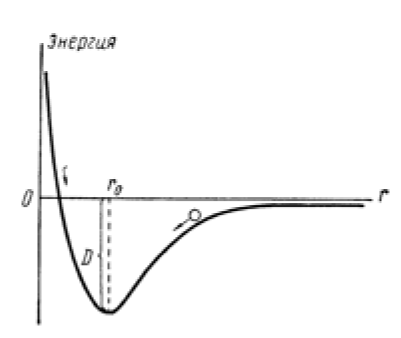


Рис 18. Схема потенциальной кривой молекулы.

r_0 — равновесное расстояние, D — энергия связи.

Каково же происхождение сил притяжения и сил отталкивания, действующих между атомами? Как мы увидим, в разных случаях они различны, но всегда имеют электрическую природу.

Ионы и ионная связь

Атом не имеет электрического заряда, так как число отрицательно заряженных электронов в нем равно числу положительно заряженных протонов в ядре. Атом приобретает отрицательный заряд, если к нему присоединен добавочный электрон, и положительный заряд, если в результате тех или иных воздействий от него оторван

один или несколько электронов. Заряженный атом или заряженная группа атомов называется **ионом**.

Расплавим кристаллы поваренной соли — хлористого натрия NaCl — и погрузим в расплав положительный и отрицательный электроды, присоединенные к батарее постоянного тока. Ток потечет через расплав, причем на катоде будет выделяться металлический натрий, а на аноде — газообразный хлор. Кстати сказать, в технике натрий добывается именно таким способом. Почему расплавленный хлористый натрий проводит электрический ток? Потому, что расплав состоит из свободных ионов — положительно заряженных ионов натрия Na^+ и отрицательно заряженных ионов хлора Cl^-. Положительные ионы движутся к отрицательно заряженному аноду (см. рис. 3), так как разноименные заряды притягиваются. Движение ионов и означает перенос электрических зарядов, т. е. прохождение тока. В нерасплавленном кристаллическом хлористом натрии также имеются ионы Na^+ и Cl^-, но соединенные друг с другом.

В этом случае взаимодействие определяется простым электростатическим притяжением разноименно заряженных ионов. По закону Кулона сила взаимного притяжения двух одинаковых по величине положительного и отрицательного зарядов пропорциональна произведению взаимодействующих зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними:

$$f = \frac{e^2}{r^2}.$$

На малых расстояниях ионы, несмотря на их разноименные заряды, отталкиваются друг от друга. Это происходит потому, что атомы имеют сложное электронное строение, и при сильном сближении ионов взаимное отталкивание электронов друг от друга и ядер друг от друга начинает превышать взаимное притяжение ионов, заряженных как целое разноименно.[1]

Таким образом, объяснение взаимодействия в молекулах, состоящих из ионов, в **ионных молекулах**

---

[1] Строгая теория сил отталкивания атомов и ионов основывается на квантово-механических представлениях.

сводится к рассмотрению электрического взаимодействия электронов и ядер.

Какие же молекулы являются ионными?

Ионных веществ сравнительно немного. Это главным образом неорганические соединения, преимущественно соли и основания металлов первой и второй группы менделеевской системы. Ионная связь имеет место в кристаллических галогенидах типа NaCl, KJ и т. д., а также в пара́х этих соединений, состоящих из отдельных молекул.

Эти же вещества в кристаллическом состоянии не могут рассматриваться как состоящие из отдельных двухатомных молекул. Так, в кристаллическом NaCl каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^-, каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ (см. рис. 25). Число ближайших соседей каждого иона, в данном случае равное шести, называется координационным числом. Ионный кристалл как целое в некотором смысле можно считать одной громадной молекулой, так как все ионы в нем связаны силами взаимодействия одного и того же порядка — ионной связью.

Способность ряда веществ проводить ток в водных растворах еще не доказывает их ионного строения. Так, хлористый водород в водном растворе распадается на ионы и проводит ток, но чистый HCl не проводит тока, и его молекулы нельзя считать состоящими из положительных ионов H^+ и отрицательных ионов Cl^-. Электропроводность соляной кислоты — водного раствора HCl — связана со специфическим действием молекул растворителя H_2O на HCl, вызывающим ионизацию. Химическая связь в HCl имеет неионную природу.

Каждый элемент периодической системы характеризуется определенной *электроотрицательностью*. Это — весьма важное понятие. Электроотрицательностью называется величина, равная сумме энергии ионизации и *сродства к электрону*. Что такое энергия ионизации, мы уже знаем. Это работа, необходимая для отрыва электрона от атома (см. выше, стр. 80). Напротив, сродство к электрону — это та энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому. Очевидно, что чем труднее атом отдает электрон, т. е.

чем выше его энергия ионизации и чем легче этот же атом присоединяет добавочный электрон, т. е. чем больше его сродство к электрону, тем легче такой атом становится отрицательным ионом, т. е. тем больше его электроотрицательность.

Ниже приводятся электроотрицательности некоторых элементов. Электроотрицательность есть энергетическая величина и ее значения даны здесь в больших калориях на моль вещества.

H 48.5	C 57.7	N 69.2	O 80.7	F 92.3
	Si 42.0	P 48.5	S 57.7	Cl 69.2
	Ge 42.0	As 46.1	Se 55.4	Br 65.1
				J 57.7

Если электроотрицательности элементов сильно отличаются друг от друга, то они образуют ионную молекулу — электрон переходит от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному. Мы видим, что принадлежность молекулы к ионному типу определяется энергетическими соотношениями — при взаимной ионизации атомов и образовании ионной связи осуществляется состояние с наименьшей для данной системы энергией. Так, Na и Cl, резко отличаясь по электроотрицательности друг от друга, образуют ионную молекулу Na^+Cl^-. Напротив, вследствие того, что электроотрицательности Cl и J мало разнятся, двухатомная молекула ClJ не может быть представлена формулой J^+Cl^- — эта молекула неионная.

При образовании ионов, участвующих в ионной связи, атомы приобретают замкнутую электронную оболочку благородного газа (см. стр. 79). В самом деле, электронная оболочка атома Na имеет следующее строение:

	1s	2s	2p			3s
Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

При ионизации от атома отделяется самый внешний его электрон — 3s-электрон. Йон Na^+ имеет строение:

	1s	2s	2p		
Na^+	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Но в точности такое же строение имеет незаряженный атом неона. Разница между Na^+ и Ne состоит лишь

в том, что в атомном ядре Na^+ содержится один лишний положительный заряд по сравнению с ядром атома неона. Аналогичным образом строение атома хлора имеет вид:

	1s	2s	2p			3s	3p		
Cl	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑

Электронная оболочка атома Cl не заполнена, в ней нехватает одного электрона. Приобретая один избыточный электрон, атом Cl переходит в ион Cl^- с заполненной электронной оболочкой, строение которой тождественно со строением оболочки атома аргона. Это же относится и к другим ионам. Атомы группы щелочноземельных элементов приобретают оболочку атома благородного газа, отдавая два электрона и образуя дважды заряженный положительный ион, например

	1s	2s	2p			3s
Mg	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓
Mg^{++}	↑ ↓	↑ ↓	↓ ↑	↑ ↓	↑ ↓	

Такие дважды заряженные ионы соединяются каждый с двумя отрицательными ионами, несущими по одному заряду, например

$$Ca^{++}\begin{matrix} Cl^- \\ Cl^- \end{matrix}$$

Образование у ионов замкнутой электронной оболочки благородного газа есть далеко не случайное обстоятельство. Такая оболочка, как уже отмечалось выше, отличается особенной устойчивостью, от нее труднее всего отделить электрон и присоединение электрона к ней также требует большой затраты энергии. Естественно поэтому, что ионизация атомов приводит к образованию наиболее устойчивой замкнутой электронной оболочки. Прочность ионных связей определяется устойчивостью таких оболочек.

Может показаться, что понимание природы ионной связи не требует привлечения каких-либо сложных или непривычных понятий. Разноименные заряды притягиваются друг к другу по закону Кулона — что может быть проще? Не приходится поэтому удивляться тому,

что электростатическая теория химической связи была предложена уже в первой половине прошлого века (шведским химиком Берцелиусом).

Берцелиус считал, что все вещества состоят из электроположительной и электроотрицательной частей, и видел объяснение сил валентности в простой электростатике. Теория Берцелиуса потерпела, однако, полный крах при попытке применить ее к органическим соединениям. Водород, по Берцелиусу, электроположительный элемент, а хлор — электроотрицательный. Поэтому молекула HCl есть H^+Cl^-. Каким же образом электроотрицательный хлор может замещать электроположительный водород в органических соединениях, например при переходе от уксусной к трихлоруксусной кислоте

$$CH_3COOH \rightarrow CCl_3COOH?$$

Ответить на этот вопрос, оставаясь в рамках электростатических представлений, оказалось невозможным. Природа химических связей в органических соединениях несводима к электростатическому взаимодействию и может быть раскрыта лишь на основе современной физики атома — на основе квантовой механики.

Строго говоря, то же относится и к ионным связям. Отталкивание разноименных ионов на малых расстояниях может быть объяснено количественно также лишь с помощью квантовой механики. Следует считать несостоятельными попытки таких ученых, как Ван-Аркель, Самюэль, Фаянс и другие свести всю специфику сил, действующих между атомами и ионами, к элементарному закону Кулона.

Из сказанного выше ясно, что ионные связи образуются только при большом различии в электроотрицательностях атомов, участвующих в связи. В других случаях (которых во много раз больше) химические связи имеют иной характер.

Гомеополярная химическая связь

Известен ряд химических связей, оба участника которых одинаковы. Таковы связи в двухатомных молекулах H_2, O_2, Cl_2 и т. п., состоящих из двух одинаковых атомов; таковы связи углерод—углерод в органических соеди-

нениях и т. д. Ясно, что никак нельзя считать эти связи ионными. На каком основании один атом водорода в молекуле H_2 может приобрести положительный заряд, а другой — отрицательный, если оба они совершенно одинаковы?

Молекула H_2 является самой простой. Она содержит два протона и два электрона. Это — прототип валентной (гомеополярной) связи. Мы видим, что нельзя приписать оба электрона одному из атомов H, оставив второй атом лишенным электрона, т. е. в виде одного лишь атомного ядра — протона

$$H^- \ H^+.$$

Несомненно что валентная связь в молекуле водорода создается обоими электронами.

Симметричное строение молекулы H_2 приводит к выводу, что оба электрона участвуют в образовании связи на равных основаниях. Обозначив электроны точками, мы представим молекулу H_2 формулой

$$H:H.$$

Получается, что такая формула аналогична общеизвестной

$$H—H;$$

пара электронов, изображаемая двумя точками, и осуществляет единичную валентную связь, изображаемую валентным штрихом. Каким же образом такая пара электронов связывает два атома воедино?

Впервые ответ на этот вопрос пытался дать Бор, автор планетарной модели атома, о которой мы уже говорили.

На рис. 19 показано, как Бор представлял себе строение молекулы водорода. Оба электрона обращаются по одной и той же круговой орбите вокруг оси, соединяющей два ядра. Будучи заряженными отрицательно, они притягивают положительно заряженные ядра. Такая модель представляет собою шаг вперед по сравнению с электростатической. Она учитывает представления о строении атома (ныне устарелые) и имеет динамический характер — электроны двигаются, а не стоят на месте. Но модель эта все-таки ошибочна. Она исходит из

неправильного представления об электронных орбитах и не может объяснить устойчивость молекулы H_2.

Физикам часто приходится прибегать к помощи моделей. В этом нет ничего плохого, если они представляют собой пускай упрощенное, но все же подлинное отражение реальной действительности. В этом смысле и любая химическая структурная формула является моделью. При этом от физической модели требуется, чтобы она давала возможность количественного расчета тех или иных физических величин. Этому требованию модель Бора не удовлетворяет.

Природу химической связи в молекуле водорода удалось понять только после создания квантовой механики, учитывающей волновые свойства вещества, электрона.

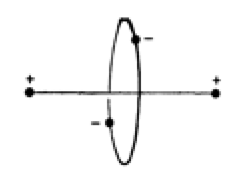


Рис. 19. Схема молекулы водорода (по Бору).

Если известна потенциальная энергия микросистемы, можно в принципе определить полную энергию такой системы (квантованные значения этой энергии), установить форму электронного облака, рассчитать ряд свойств микросистемы. Мы уже говорили о том, что таким путем удалось полностью решить задачу об атоме водорода. Исходной посылкой такого решения является знание силы взаимодействия между электроном и протоном в атоме водорода.

Между ними действует сила притяжения по закону Кулона, равная

$$f = \frac{e^2}{r^2}.$$

Соответственно, потенциальная энергия атома водорода равна

$$U = -\frac{e^2}{r}.$$

Мы уже видели, что решение задачи об атоме водорода дает набор возможных значений полной энергии атома, характеризуемых главным квантовым числом n, набор значений момента количества движения и форму электронного облака в различных состояниях. В случае

молекулы водорода мы имеем дело уже не с одной, а с шестью силами взаимодействия. Каждый из двух электронов притягивается к каждому из двух протонов, кроме того, имеется сила взаимного отталкивания двух электронов и взаимного отталкивания двух протонов. Потенциальная энергия молекулы водорода выражается формулой

$$U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}.$$

Смысл обозначений ясен из рис. 20: *1* и *2* — номера электронов, *A* и *B* обозначают ядра. Члены выражения потенциальной энергии, соответствующие силам притяжения, имеют знак минус, соответствующие силам отталкивания — знак плюс.

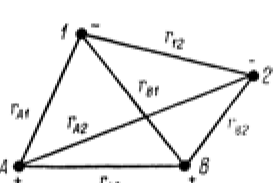


Рис. 20. К выводу выражения потенциальной энергии молекулы H_2.

Казалось бы, что можно решить задачу о молекуле H_2, рассчитать все ее свойства, действуя так же, как и в случае атома водорода — подставляя в основное уравнение квантовой механики (волновое уравнение Шредингера) написанное выражение потенциальной энергии и точно решая это уравнение. Этого, однако, практически сделать не удается. Мы уже указывали, что уравнения механики, как классической, так и квантовой, могут быть решены точно, только если рассматриваемая система состоит не более чем из двух тел. Можно точно решить задачу небесной механики, относящуюся к вращению Земли вокруг Солнца, но задача о совместном движении вокруг Солнца Земли и какой-нибудь другой планеты при учете их взаимного влияния решается только приближенно. В астрономии эти методы приближенного решения разработаны очень хорошо и, как известно, позволяют, например, с громадной точностью предсказывать солнечные и лунные затмения, т. е. относительные траектории трех тел — Солнца, Земли и Луны.

Задача об атоме водорода решается точно именно потому, что здесь мы имеем дело с двумя лишь телами — с одним электроном и одним протоном. В случае моле-

кулы водорода таких тел четыре — два электрона и два протона, и поэтому математическая задача решается приближенно.

Смысл приближенного метода решения задачи о ковалентной двухэлектронной связи в молекуле водорода, предложенного в 1927 г. Гайтлером и Лондоном, состоит в следующем. Сначала рассматриваются два изолированных атома водорода, находящихся в состоянии с самой низкой энергией, соответствующей главному квантовому числу n, равному единице (см. стр. 68):

$$\mathcal{E}_0 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}.$$

Вид электронного облака каждого из атомов H в этом состоянии известен — это облако, соответствующее 1 s-электрону, имеющее шарообразную форму (см. рис. 14). При сближении атомов возникают силы кулоновского притяжения между ядром первого атома и электроном второго и, наоборот, между ядром второго атома и электроном первого, а также силы отталкивания между двумя ядрами и между двумя электронами.

Однако наиболее важное обстоятельство заключается в том, что электроны в атоме и молекуле непосредственно проявляют свои волновые свойства. Это находит свое выражение в следующем. Если два электрона находятся в одном и том же малом объеме молекулы H_2, то, по существу, невозможно сказать, какой из них — первый или второй — находится около данного — первого или второго — ядра. Именно потому, что здесь электроны — „волны", образующие некую единую „волну" в молекуле. Ситуация здесь примерно та же, что и при сливании двух стаканов воды в один сосуд — нельзя сказать, что в одной части сосуда находится вода из первого стакана, а в другой из второго, так как вода перемешалась. В этом смысле электроны неразличимы; принципиально не существует способа как-нибудь отметить их, скажем, выкрасить один красной, а другой — зеленой краской.[1]

[1] С неразличимостью электронов в молекуле часто связывают термин „обмен" электронов. Следует подчеркнуть, что такие термины, как „электронный обмен", „обменные силы" и т. д., носят условный характер и не отражают существа явления.

Такие „перемешавшиеся" электроны притягиваются к обоим ядрам, стягивают их, преодолевая их взаимное отталкивание. Возникающее при сближении атомов на достаточно малое расстояние притяжение электронов к ядрам преодолевает также и взаимное отталкивание электронов и силу отталкивания, возникающую вследствие увеличения кинетической энергии электронов, оказавшихся под действием двух ядер. Это значит, что электроны, движущиеся между двумя ядрами, обладают меньшей энергией, чем их энергия ($2\mathcal{E}$) в двух разделенных атомах, в каждом из которых электрон движется только у одного ядра.

Квантово-механический расчет приводит к следующим значениям изменений энергии электронов и ядер при переходе от двух разделенных атомов H (где энергия равна $2\mathcal{E}_0$) к молекуле H_2 (в больших калориях на моль):

притяжение электронов и ядер	—1018
отталкивание электронов	+368
отталкивание ядер	+455
увеличение кинетической энергии электронов	+96

Общая энергия оказывается равной —99 ккал./моль. Эта величина отличается от опытной (—109 ккал./моль) всего на 10%. Величина —99 ккал./моль представляет энергию валентной связи $\mathcal{E}$. Вообще говоря, энергия $\mathcal{E}$ зависит от междуатомного расстояния и, будучи отрицательной, принимает максимальное по абсолютной величине значение на некотором междуядерном расстоянии r_0. Именно это максимальное значение и приведено нами. Зависимость энергии связи от междуядерного расстояния показана на рис. 21. Мы видим, что этот результат теоретического расчета совершенно подобен результату общего качественного рассмотрения, проведенного выше (стр. 82). Расчет позволяет определить не только энергию связи, но и равновесное междуядерное расстояние r_0. Уже в первом расчете Гайтлера и Лондона была получена величина $r_0 = 0.86 \cdot 10^{-8}$ см вместо опытного значения $0.74 \cdot 10^{-8}$ см. В дальнейшем путем последовательного уточнения приближенного метода решения задачи теория пришла к полному совпадению вычисленных значений энергии связи и междуядерного расстояния в молекуле H_2 с опытными.

Одновременно с вычислением $\mathscr{E}$ и r_0 определяется и форма электронного облака простой ковалентной связи — форма электронного облака в молекуле водорода. Оказывается, что наибольшая плотность электронного облака находится в пространстве между двумя ядрами молекулы H_2. На рис. 22 распределение электронной плотности в молекуле H_2 показано при помощи своего рода геодезической карты. Вдоль каждой линии электронная плотность одинакова, в местах сгущения линий она изменяется особенно быстро. Мы видим, что при образовании ковалентной связи происходит как бы перекрывание электронных облаков, что можно изобразить и более простым рис. 23.

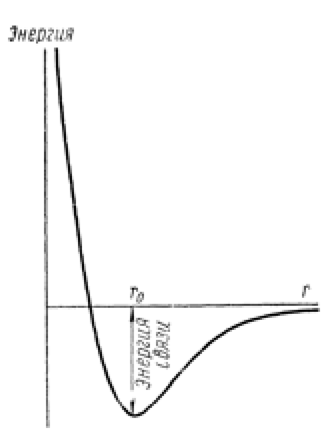
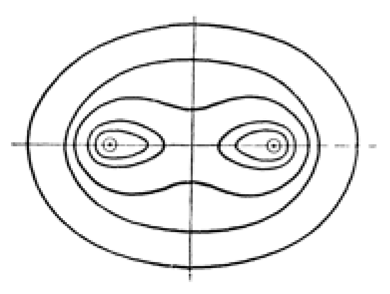


Рис. 21. Потенциальная кривая H_2.


Рис. 22. Электронная плотность в молекуле H_2.

Укажем, наконец, на еще один важный результат квантово-механического расчета. Вспомним, что электрон характеризуется спином — собственным моментом количества движения — и соответственно ведет себя, как маленький магнит. Расчет показывает, что спины электронов, образующих ковалентную связь, обязательно антипараллельны — направлены в разные стороны. Это очень существенный признак двухэлектронной связи, но, вопреки иногда встречающемуся заблуждению, не ее причина. Иногда можно встретить утверждение, что химическая связь образуется именно благодаря антипараллельности спинов, так как магниты, направленные в разные стороны, притягиваются (рис. 24). Нетрудно подсчитать энергию притяжения антипараллельных спино-

вых магнитиков — она оказывается в миллионы раз меньше энергии ковалентной связи.

Нельзя также считать взаимодействие электронов и ядер в молекуле электростатическим, так как оно осуществляется в системе, состоящей из ядер и движущихся электронов. Это движение имеет волновой характер, электроны неразличимы, способны к „перемешиванию." Не учитывая этих свойств электронов, нельзя ни понять, ни рассчитать свойства ковалентной связи.

Грубо говоря, суть ковалентной связи сводится к взаимному притяжению электронов к ядрам, осуществляемому благодаря волновым свойствам электронов, движущихся в пространстве между двумя ядрами.

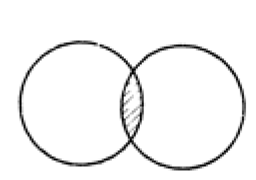


Рис. 23. Упрощенная схема перекрывания s-облаков атомов H в молекуле H_2.

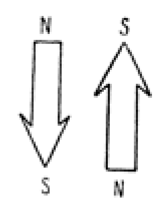


Рис. 24. Антипараллельные спины.

Укажем еще раз, что часто применяемые понятия „обменных сил", „обменной энергии" в химической связи лишены прямого физического смысла. Эти понятия возникли потому, что в простых приближенных методах расчета, подобных развитому Гайтлером и Лондоном, получаются математические формулы, в которых фигурируют члены, выражающие квантовые особенности — „обмен" электронов. Однако существует точный расчет молекулы H_2, не содержащий математических выражений, которые можно было бы истолковать как отображающие „обмен" электронов.

Теоретический расчет энергии и длины связи в молекуле H_2 следует считать крупной победой науки. В самом деле, исходя лишь из того, что в молекуле H_2 содержатся два протона и два электрона с известными зарядом и массой, определены величины $\mathcal{E}$ и r_0 в хорошем

согласии с опытом. Одновременно установлен важный признак двухэлектронной связи — антипараллельность спинов. Квантовая механика вскрыла физическую природу неионной связи — связи, в которой на равных правах участвуют электроны обоих взаимодействующих атомов. Такую связь принято называть **ковалентной** или **гомеополярной**, в отличие от ионной связи, для которой часто применяются термины **электровалентная** или **гетерополярная** связь.

Валентность

Химические силы, силы валентности отличаются от других видов сил, известных физике, специфическими особенностями. Одна из них заключается в способности этих сил к насыщению. Два атома водорода, соединившись друг с другом, образуют молекулу H_2, которая уже не присоединяет третьего атома водорода: силы валентности взаимно насытились. Молекула метана CH_4 не может присоединить еще один атом водорода или другого элемента — в ней насыщены все четыре валентности углерода и четыре валентности четырех атомов водорода и, таким образом, свободных валентностей не осталось. Ясно, что самое понятие валентности тесно связано с этой способностью химических сил к насыщению, так как если бы насыщаемости не было, то элементы не обладали бы целочисленными валентностями. Это относится именно к гомеополярной связи. Силы ионных связей — электростатические силы — не обладают насыщаемостью. Так, один ион Na^+ соединен с одним ионом Cl^- в свободной молекуле NaCl в парах, но в кристалле каменной соли каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и непосредственно с ними взаимодействует, как показано на рис. 25.

Насыщаемость валентных сил действительно их особая черта, в ней выражается специфика химической связи. Классической физике было известно несколько важнейших видов сил взаимодействия. К ним относятся сила тяготения, сила электрического притяжения, сила магнитного притяжения. Все эти силы не обладают насыщаемостью. (Оттого, что Солнце притягивает к себе Землю, нисколько не ослабляются силы тяготения между

Солнцем и другими планетами). Поэтому не удавалось, опираясь на знание только классической физики, объяснить природу гомеополярной химической связи, природу сил валентности.

Простейший случай валентной связи осуществляется в молекуле водорода. Связь создается двумя электронами, чьи облака перекрывают друг друга (рис. 23). Эти электроны имеют антипараллельные спины, что является признаком связи. Если спины двух электронов установлены параллельно друг другу, то связи не образуются.[1] Посмотрим, что получится, если, руководствуясь этими признаками, рассмотреть валентные связи других атомов, следующих за водородом в периодической системе Д. И. Менделеева.

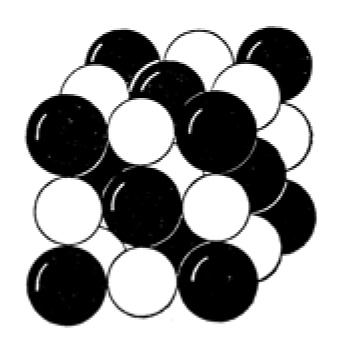


Рис. 25. Кристалл NaCl.

Для того чтобы электрон мог принять участие в образовании связи, спин его должен иметь возможность к антипараллельной установке со спином электрона другого атома. Если электроны в свободном атоме находятся в состояниях с попарно антипараллельными спинами, т. е. если эти электроны „спарены", то такие электроны в ковалентной связи не участвуют. Вслед за водородом идет атом гелия. Как мы видели, состояние его электронов может быть изображено так:

	1s
He	↑ ↓

Спины двух электронов установлены антипараллельно уже в изолированном атоме, поэтому в таком состоянии атом гелия имеет валентность, равную нулю, — он неспособен образовать химическую связь. Для того чтобы атом He мог образовать связь с другим атомом, необходимо „разорвать" пару 1s-электронов, т. е. перевести

---

[1] Исключение представляют собой такие молекулы, как, например, молекула кислорода O_2, в которой спины нескомпенсированы.

один из этих электронов в другое состояние, в $2s$-состояние, следующее за $1s$:

	$1s$	$2s$
He^*	↑	↑

Звездочка означает, что атом He энергетически возбужден. Однако энергия электрона в $2s$-состоянии на 456 ккал./моль больше энергии электрона в $1s$-состоянии. Это значит, что такое состояние энергетически неустойчиво, т. е. что He может образовать химическую связь лишь ценою затраты большого количества энергии на возбуждение электрона. Эта затрата не компенсируется выигрышем энергии вследствие образования связи. Гелий нульвалентен и не дает химических соединений с гомеополярной или ионной связью.

Атом лития имеет структуру:

	$1s$	$2s$
Li	↑↓	↑

Его *внешний* $2s$-электрон обладает неспаренным спином и поэтому может образовать одну двухэлектронную связь, подобную связи, создаваемой атомом водорода. *Внутренние* $1s$-электроны лития не дают химических связей, поэтому литий одновалентен, так же как и водород. Действительно, простейшие соединения лития — LiH, Li_2 — аналогичны H_2.

Атом бериллия имеет четыре электрона с попарно насыщенными спинами:

	$1s$	$2s$
Be	↑↓	↑↓

Казалось бы, что, подобно атому He, Be должен был бы быть нульвалентным, не способным образовать химические связи. Здесь, однако, осуществляется иная ситуация. Атом Be может быть переведен в двухвалентное состояние ценою разрыва пары $2s$-электронов. Для этого нужно перевести один из $2s$-электронов в $2p$-состояние:

	$1s$	$2s$	$2p$		
Be^*	↑↓	↑↓	↑		

Но $2s$- и $2p$-состояния — это состояния с одним и тем же главным квантовым числом $n=2$. Энергия электрона в атоме определяется, в первую очередь, этим числом. Поскольку оно остается неизменным при переходе $2s \rightarrow 2p$, энергия Be* сравнительно мало отличается от энергии Be, и затрата энергии на этот переход с лихвой перекрывается выигрышем энергии при образовании *двух* связей — двух, поскольку возбужденный атом Be* имеет два электрона с неспаренными спинами. Таким образом, в свободном атоме Be спины электронов попарно насыщены, но атом Be, входящий в состав молекулы, находится в ином, *валентном состоянии* Be* и является двухвалентным. Простейшее соединение бериллия — BeH_2.

Аналогичные рассуждения показывают, что обладающие соответственно одним и двумя неспаренными электронами атомы бора и углерода

	$1s$	$2s$	$2p$		
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑	↑	

в своих валентных состояниях являются трехвалентным и четырехвалентным:

	$1s$	$2s$	$2p$		
B*	↑↓	↑	↑	↑	
C*	↑↓	↑	↑	↑	↑

B* имеет три, C* — четыре неспаренных электрона.

Из тех же соображений следует, что азот должен быть трехвалентен, кислород двухвалентен и фтор одновалентен:

	$1s$	$2s$	$2p$		
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Наконец, неон, обладающий замкнутой электронной оболочкой,

	1s	2s	2p		
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

снова нульвалентен, так же как и гелий. В следующих периодах менделеевской системы эта картина повторяется, но с усложнениями, так как электроны с главным квантовым числом $n = 3$ и больше могут находиться не только в s- и p-состояниях ($l = 0,1$), но и в состояниях с $l = 2$, 3 и т. д.

Отрицательно заряженный ион фтора (или другого галогена) имеет замкнутую электронную оболочку атома благородного газа

F^-	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Он является, следовательно, нульвалентным. Ион F^- не способен образовать химическую связь гомеополярного типа: он образует только ионную связь с положительно заряженным ионом не за счет „спин-валентности“, а за счет обычного электростатического притяжения. Если мы пользуемся обозначением валентного штриха в случае гомеополярной связи, осуществляемой двумя электронами с антипараллельными спинами, например

```
                                        H
             O          N               |
H—H       H/   \H    H/ | \H        H—C—H
                        H               |
                                        H
```

или, обозначая электроны точками,

```
                                          H
H:H      H:Ö:H       H:N̈:H           H:C̈:H
            ¨            Ḧ                Ḧ
```

то незаконно сохранять то же обозначение и для ионной связи.

Так, например, мы вправе написать

$$\mathrm{Li}^+ : \qquad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^-$$

но не

$$\mathrm{Li—F}.$$

Мы видим, что на основе квантово механической теории молекулы водорода удается рассмотреть и истолковать природу ковалентных связей, природу сил валентности. Насыщаемость и целочисленность валентностей оказывается следствием квантованности, дискретности возможных электронных состояний. Эти состояния дискретны потому, что спины электронов могут устанавливаться только параллельно или антипараллельно относительно друг друга. В свое время представляли себе валентные связи вроде крючков и петелек, которыми в определенном числе снабжен каждый атом. Эта наглядная модель, как мы теперь знаем, неверна. В то же время квантово-механическая теория валентной связи неизмеримо более ценна, чем любая модель, пользующаяся примитивными механическими представлениями. Она устанавливает закономерную связь между валентными свойствами атома и его электронным строением, объясняет удивительную особенность валентных сил — их насыщенность, выражаемую целочисленностью валентности.

Современное учение о строении атома выросло на основе периодического закона Д. И. Менделеева. Теория валентности также основывается на этом законе. В то же время она является прямым развитием теории химического строения А. М. Бутлерова, в которой впервые была показана исключительная ценность понятия валентности, валентного штриха. Таким образом, валентный штрих — это отнюдь не условный символ, но упрощенное изображение реально существующих взаимоотношений в молекуле. Физический смысл этих взаимоотношений сводится к электрическому взаимодействию микроскопических объектов — электронов, подчиняющихся законам квантовой механики. Современная теория валентности является количественной теорией: она позволяет, по крайней мере, в простейших случаях рассчитать энергии и длины связей.

Все сказанное не дает, однако, оснований сделать вывод, что современная наука отвечает на все вопросы, относящиеся к природе и свойствам химических связей. Количественный расчет практически осуществим лишь в простых случаях и пока далеко не всегда может отразить особенности тех или иных конкретных веществ.

Применение квантовой механики к вопросам строения молекул, так называемая „квантовая химия“, существует слишком мало времени, чтобы можно было предъявить к ней особые претензии. Приближенные методы расчета, которыми пользуется квантовая химия, еще очень несовершенны и несомненно будут в дальнейшем значительно улучшены.

Направленность валентностей

Квантовая теория ковалентных связей объясняет еще одну их важную особенность, а именно: определенные пространственные направления, им присущие. Рассмотрим молекулу воды H_2O, структурная формула которой есть

$$H—O—H$$

или

$$H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$$

Спрашивается, как направлены относительно друг друга связи в этой молекуле — вытянуты ли они в одну линию, как в приведенной формуле, или образуют друг с другом некоторый угол, отличный от 180°,

$$H\diagup^{O}\diagdown H\ ?$$

Эти связи образованы, с одной стороны, 1*s*-электронами водородов, облака которых имеют сферическую форму. С другой стороны, в связях участвуют 2*p*-электроны кислорода (см. стр. 99). Форма облака 2*p*-электрона — „восьмерка“, показанная на рис. 26 (ср. также рис. 14). Если таких 2*p*-электронов два, то их „восьмерки“ *обязательно направлены под прямым углом* друг к другу, как это показывает строгое квантовомеханическое рассмотрение строения атома (рис. 27). Мы видели, что гомеополярная химическая связь образуется в том направлении, в котором происходит наибольшее перекрывание электронных облаков взаимодействующих атомов. Очевидно, что при перекрывании электронных облаков двух 2*p*-электронов кислорода и двух 1*s*-электронов двух атомов водорода химические связи должны быть направлены под прямым углом друг

к другу (рис. 28). Опыт дает для молекулы H_2O несколько большее значение валентного угла, равное 105°. Это объясняется взаимным отталкиванием друг от друга атомов водорода, которое нами не учитывалось.

Аналогичным образом в молекуле NH_3 имеются связи, в которых участвуют три $2p$-электрона азота и три $1s$-электрона водорода. Так как три „восьмерки“ $2p$-электронов расположены под прямыми углами друг к другу, молекула аммиака должна иметь форму пирамиды (рис. 29). Опыт дает валентные углы H—N—H, равные 108°.

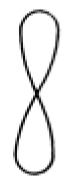


Рис. 26. Облако p-электрона (схема).

Рис. 27. Облака двух p-электронов (схема).

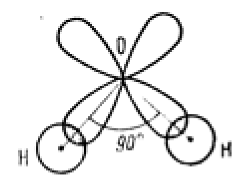


Рис. 28. Направленные валентности в молекуле H_2O (упрощенная схема).

В полном соответствии с представлениями классической стереохимии (Вант-Гофф, Лебель) квантовая механика приходит к выводу, что валентные связи углерода в его насыщенных соединениях должны располагаться под тетраэдрическими углами (108°29′) друг к другу. На рис. 30 показано пространственное строение молекулы металла CH_4. Напротив, если соединение углерода носит ненасыщенный характер, содержит двойные связи, пространственное строение молекулы и расположение электронных облаков связей оказывается иным. Рассмотрим молекулу этилена

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

Расчет показывает, что все связи, соседние с двойной, лежат с нею в одной плоскости. Этилен — плоская молекула. Валентные связи образуют друг с другом

углы, равные 120°, что хорошо подтверждается опытом. Что касается расположения электронных облаков атома C, то три из них образуют три связи (две связи C—H и одну C—C), лежащие в одной плоскости под углом

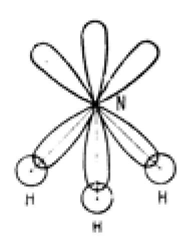


Рис. 29. Направленные валентности в молекуле NH_3 (упрощенная схема).

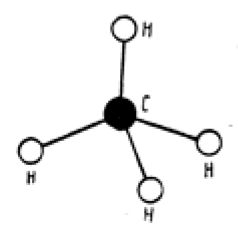


Рис. 30. Молекула CH_4.

120° друг к другу. Четвертое облако располагается перпендикулярно к этой плоскости и образует вторую связь C—C, перекрываясь с таким же облаком второго атома углерода (рис. 31). Эта связь — более слабая, так как перекрывание двух электронных облаков, „торча-

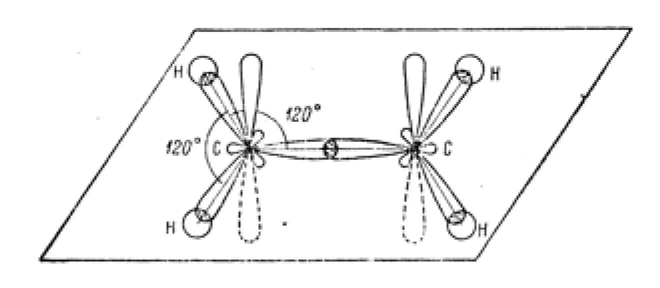


Рис. 31. Молекула этилена (упрощенная схема).

щих“ перпендикулярно к плоскости молекулы, меньше, чем в первых трех связях. Вторая связь C—C образовалась двумя *p*-электронами углеродов. Такие связи, которые созданы облаками электронов, перпендикулярными к линии самой связи (рис. 32), называются π-свя-

зями в отличие от обычных σ-связей. Для одной и той же пары атомов π-связи всегда слабее σ-связей.

Наконец, в молекуле ацетилена



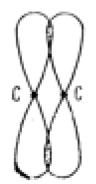


Рис. 32. Перекрывание облаков π-электронов (упрощенная схема).

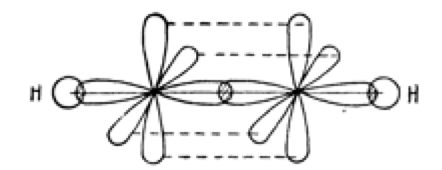


Рис. 33. Молекула ацетилена (упрощенная схема).

σ-связи расположены под углами 180° друг к другу. Молекула ацетилена линейная — имеет вид „палочки". Одна связь между углеродами — σ-связь, две других — π-связи (рис. 33).

Многообразие химических связей

Мы познакомились с двумя видами связей — с ионной, сводящейся к электростатическому притяжению разноименных зарядов, и с двухэлектронной гомеополярной связью, понимание которой может быть достигнуто лишь при учете волновых, квантово-механических свойств электрона. В природе, однако, существует множество случаев связи, которые не могут быть сведены к двум указанным. Одни и те же элементы способны проявлять в различных соединениях различную валентность, в химическую связь способны вступать не только свободные атомы, но и молекулы с насыщенными валентностями (например в комплексных и в междумолекулярных соединениях).

Прежде всего укажем, что чисто ионная и чисто гомеополярная связи — это предельные, крайние случаи реальных связей, в которых может одновременно осуществляться и тот и другой вид взаимодействия.

Выше указывалось, что ионная связь возникает между атомами с сильно отличающимися друг от друга электроотрицательностями (стр. 86).

Рассмотрим ряд галогеноводородов:

$$HF, HCl, HBr, HJ.$$

Разности электроотрицательностей здесь растут от HJ к HF. Они равны (в ккал./моль):

для	HF	43.8
„	HCl	20.7
„	HBr	16.6
„	HJ	9.2

Связь в молекуле HF является наиболее ионной (полярной) по своему характеру, напротив связь в HJ — наименее полярная. Во всех случаях центр тяжести электронной оболочки смещен от водорода к галогену, но в HJ это смещение наименьшее, а в HF — наибольшее.

Возможны и такие случаи, когда между атомами образуются две связи — одна ионная, а другая гомеополярная. Атом азота имеет три неспаренных электрона (стр. 99) и соответственно должен быть трехвалентен. Квантовая механика показывает, что пятивалентный азот не существует. Между тем хорошо известны такие соединения, как нашатырь NH_4Cl, которому ранее приписывалась структурная формула

```
H     Cl
 \   /
   N
 /   \
H  |  H
   H
```

В действительности молекула NH_4Cl состоит из отрицательного иона Cl^- и положительного иона аммония NH_4^+. В самом деле, легко видеть, что положительно заряженный азот имеет электронную оболочку, аналогичную электронной оболочке четырехвалентного углерода:

	1s	2s	2p		
N^+	↑↓	↑	↑	↑	↑
C^*	↑↓	↑	↑	↑	↑

Следовательно, ион аммония NH_4^+ должен иметь пространственное строение, подобное строению метана CH_4 (см. рис. 30). Это подтверждается опытом. В NH_4Cl связь между NH_4^+ и Cl^- — ионная связь

$$\left[\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}:H \\ \ddot{H} \end{array}\right]^+ \quad [:\ddot{Cl}:]^-$$

В молекуле

$$H_3C:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}{}^{+}:\ddot{O}:^{-} \quad \text{или} \quad H_3C-\underset{H}{\overset{H}{N^+}}-O^-$$

связь между N и O состоит из одной гомеополярной и одной ионной связи. Такая связь называется семиполярной.

Мы все время считали, что гомеополярная связь обязательно образуется парой электронов. Однако в действительности известны и связи, образованные нечетным числом электронов. Например, в NO фигурирует связь между атомом с тремя внешними электронами N и атомом с двумя электронами O. К рассмотрению таких связей описанный метод неприменим. В квантовой химии разработан, однако, и другой метод (на котором мы здесь не останавливаемся), позволяющий понять природу связи и в таких случаях. Это так называемый „метод молекулярных орбит".

С особыми случаями связи приходится встречаться в комплексных соединениях, теория строения которых (представляющая дальнейшее развитие идей А. М. Бутлерова) была создана трудами немецкого химика Вернера, русского химика Л. А. Чугаева и его учеников И. И. Черняева и А. А. Гринберга.

Что же такое комплексные соединения?

Многоэлектронные атомы металлов Fe, Co, Ni, Cr, Pt, Ag, Au и других способны давать соединения как с отдельными атомами и их валентными группами, так и с целыми молекулами — NH_3, H_2O и др. Например, известно соединение четыреххлористой платины $PtCl_4$ с шестью молекулами аммиака: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$. Оказы-

вается, что в водном растворе это соединение распадается на четыре иона Cl^- и ион сложного строения $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$.

Природа связей в таких веществах сложна; в связи наряду с *s*- и *p*- участвуют еще и *d*-электроны. При взаимодействии иона Pt^{4+} с насыщенными молекулами NH_3 мы встречаемся уже с силами иного характера. Повидимому, взаимодействие NH_3 с Pt происходит следующим образом. Два внешних электрона атома азота в NH_3 (2*s*-электроны) не участвуют в связях с атомами водорода и образуют так называемую неподеленную пару. При взаимодействии с атомом Pt один из этих электронов передается атому Pt, другой остается у атома N, и оба эти электрона образуют гомеополярную связь. Таким образом, взаимодействие в комплексном соединении осуществляется за счет неподеленной пары электронов.

В заключение рассмотрим еще один вид связи — водородную связь. Русский химик М. А. Ильинский указал, что водород, входящий в состав гидроксильной группы OH, может соединяться с атомом кислорода другой молекулы, несмотря на то что его валентность уже насыщена. В дальнейшем эта способность водорода давать дополнительную так называемую водородную связь была подтверждена многочисленными химическими и физическими исследованиями. Так, например, известно, что молекулы муравьиной и уксусной кислот соединяются попарно, т. е. образуют **димеры**, устойчивые даже в парах этих веществ,

$$H_3C-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!= O\cdots H-O \searrow \\ \searrow O-H\cdots O \!=\!\!\!\nearrow\end{matrix}C-CH_3$$

Здесь точками отмечена водородная связь. Она гораздо менее прочна, чем валентные связи; для разрыва димера уксусной кислоты на две молекулы нужно затратить энергию около 14 ккал./моль. Следовательно, энергия водородной связи 7 ккал./моль. Вспомним для сравнения, что энергия связи H—H в молекуле водорода составляет 108.4 ккал./моль, тем не менее энергия водородной связи — заметная величина. Водородные связи образуются водородом, соединенным с атомами

O, N, F при его взаимодействии с подобными же атомами. Все молекулы H_2O в стакане воды связаны друг с другом водородными связями

Благодаря водородным связям молекулы могут соединяться в кольца и цепи:

$$\ldots H{-}C{\equiv}N \ldots H{-}C{\equiv}N \ldots H{-}C{\equiv}N \ldots$$

Водородные связи имеют большое значение в природе. Они встречаются в воде, в спиртах, в жизненно важных веществах — белках, жирах и углеводах. Природу водородной связи нельзя считать окончательно выясненной. Повидимому, способность водорода давать такие связи определяется, с одной стороны, его малой электроотрицательностью, с другой — малыми размерами его атома, позволяющими ему глубоко внедряться в электронную оболочку атомов O, N, F. Новейшие исследования советского физика Н. Д. Соколова показали, что при образовании водородной связи H ... O (или H ... N, H ... F) важную роль играет взаимодействие, подобное описанному выше для случая Pt ... NH_3, при котором решающее значение имеет наличие неподеленной пары электронов у атома N.

Многообразие химических связей неисчерпаемо. Дальнейшее развитие квантовой химии несомненно поможет пониманию их природы. Для изучения характера химических связей, для познания строения молекул громадное значение имеют наряду с химическими физические методы исследования. Им будет посвящена вторая половина этой книги.

Глава V

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Рентгенография и электронография

Современная физика располагает замечательными методами прямого изучения строения и свойств молекул. В этой главе мы расскажем о методах определения расстояний между атомами в молекулах и кристаллах, о методах исследования пространственного строения молекул.

Уже указывалось, что рентгеновы лучи представляют собой свет с очень малыми длинами волн; обычный видимый свет имеет длины волн в тысячи раз бóльшие. Благодаря своим волновым свойствам свет дает явления интерференции и диффракции (см. стр. 56). Диффракция рентгеновых лучей будет наблюдаться, если пропустить их через отверстия порядка 10^{-8} см. Это — величина порядка межатомных расстояний в кристаллах и молекулах.

Всякий кристалл представляет собой регулярную систему атомов, ионов или молекул. Это значит, что частицы вещества в кристалле располагаются на постоянных расстояниях друг от друга, образуя правильную решетку. Рассмотрим подробно, каким образом происходит диффракция рентгеновых лучей в кристалле.

Можно представить кристаллическую решетку как совокупность кристаллических плоскостей, находящихся на постоянных расстояниях друг от друга (рис. 34). Пусть на такую решетку падает пучок параллельных

рентгеновых лучей, и они будут отражаться от последовательных кристаллических плоскостей. Лучи, отраженные отдельными узлами решетки — атомами или ионами, интерферируют — волны усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от того, насколько отличаются пути, проходимые лучами, отраженными от разных узлов решетки.

Рассмотрим падающие лучи AB и AD и отраженные — BC и DC. Если разность путей ABC и ADC будет равна четному числу полуволн, то волны усилят друг друга и в направлении C будет максимум света; если эта разность равна нечетному числу полуволн, то волны погасят друг друга и в направлении C будет темнота.

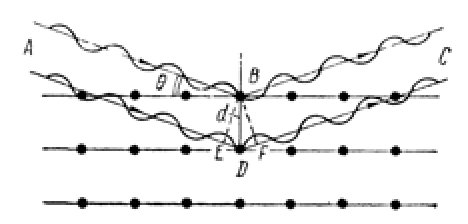


Рис. 34. К выводу формулы Вульфа—Брэгга.

Вычислим эту разность путей. Из простых геометрических соображений видно, что

$$ADC - ABC = ED + DF = 2d \sin\theta.$$

Здесь d — расстояние между соседними кристаллическими плоскостями, θ — угол скольжения луча. В силу сказанного условие максимума отраженного рентгеновского света имеет вид:

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

где λ — длина волны рентгеновых лучей, n — целое число, равное 1, 2, 3 и т. д. Это условие было найдено русским кристаллографом Ю. В. Вульфом и независимо от него английским физиком Брэггом. Оно носит название условия Вульфа—Брэгга.

Определив, для каких лучей имеется максимум отражения (зная угол θ и длину волны λ), мы можем опре-

делить расстояние между кристаллическими плоскостями, межатомное расстояние d. В настоящее время хорошо разработаны методы получения диффракционных картин как от правильных кристаллов, так и от мелкокристаллических порошков.

На рис. 35 показана схема получения рентгенограммы правильного кристалла — так называемой лауэграммы. Рентгеновы лучи, пройдя через кристалл, попадают на фотопленку, на которой получается совокупность

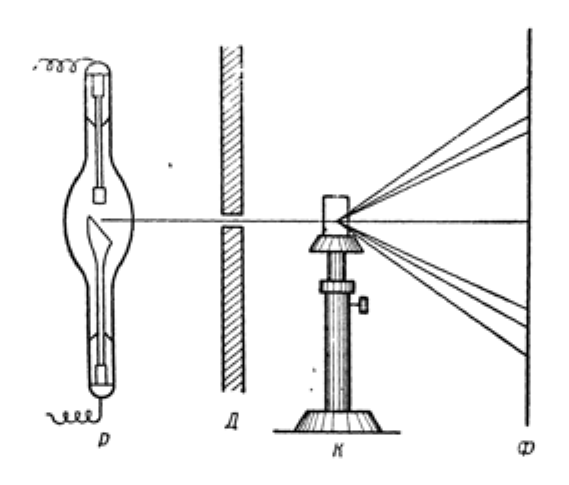


Рис. 35. Схема получения лауэграммы.

Р — рентгеновская трубка, *Д* — диафрагма, *К* — кристалл, *Ф* — фотопленка.

симметрично расположенных пятен — максимумов интерференции рентгеновых лучей (рис. 36). По положению и интенсивности этих пятен можно определить строение кристалла — расстояния между атомами, из которых он построен.

Если исследуемый образец вещества представляет собой мелкокристаллический порошок, то наблюдаются не пятна, а кольца. Вид получаемой при этом рентгенограммы — так называемой дебаеграммы — показан на рис. 37. Как и в предыдущем случае, по положению и интенсивности этих колец можно определять строение кристаллов.

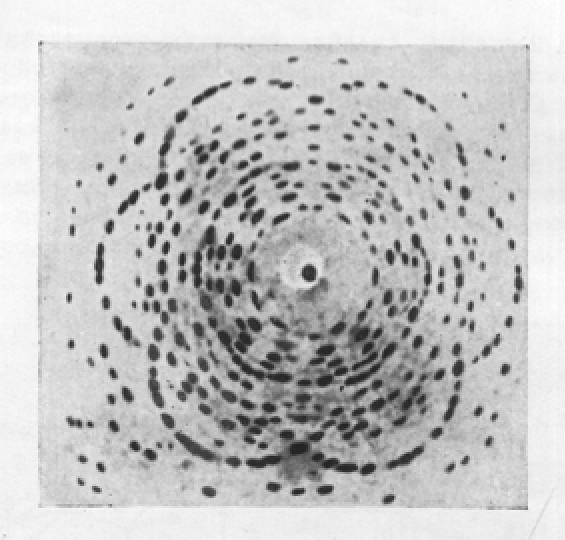


Рис. 36. Лауэграмма кристалла кварца.

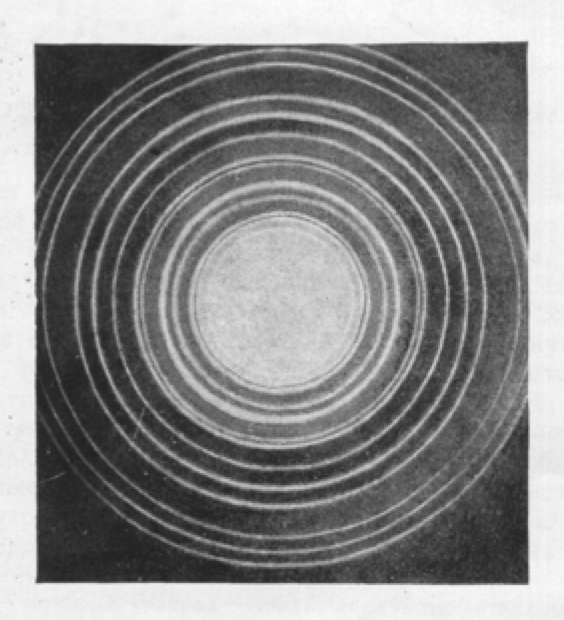


Рис. 37. Дебаеграмма кристаллического порошка.

Рентгеноструктурный анализ раскрыл внутреннее устройство многих кристаллов. Приведем некоторые примеры. Известно, что чистый углерод встречается в двух различных кристаллических формах — в виде алмаза и в виде графита.[1] На рис. 38 и 39 показано строение кристаллов алмаза и графита соответственно. Оно существенно разнится. В алмазе соседние атомы углерода находятся на расстоянии 1.54 Å друг от друга.

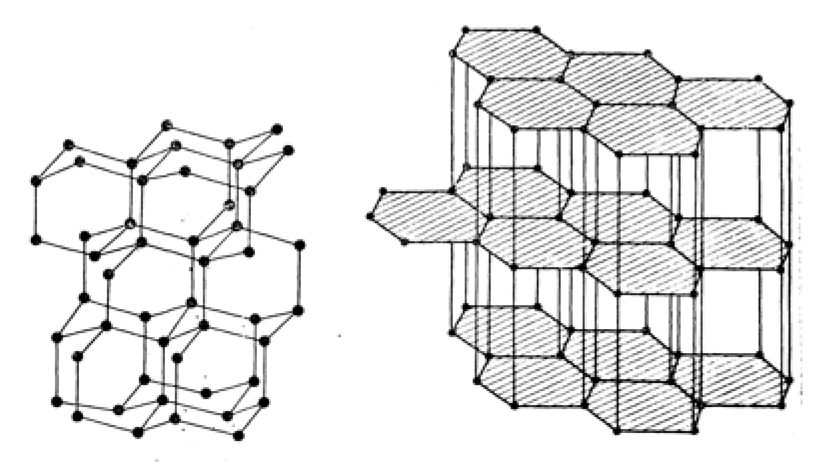


Рис. 38. Строение алмаза.

Рис. 39. Строение графита.

Алмаз имеет тетраэдрическую структуру — ближайшие четыре атома С окружают центральный атом, располагаясь в вершинах правильного тетраэдра. Валентные связи С—С в алмазе расположены относительно друг друга под тетраэдрическими углами 109°28′. Все эти атомы связаны валентными силами в единую регулярную тетраэдрическую сетку — весь кристалл алмаза является как бы одной огромной молекулой.

Строение графита совершенно иное. Атомы углерода в отдельных кристаллических плоскостях образуют правильные шестиугольники; каждая такая плоскость имеет вид паркета, выложенного из шестиугольников. Расстояние между любыми двумя соседними атомами в шести

[1] Аморфный углерод — уголь, сажа — представляет собой совокупность микроскопических кристалликов графита.

угольнике равно 1.42 Å. Расстояние между соседними кристаллическими плоскостями („паркетами“) много больше — оно равно 3.40 Å. Именно поэтому графит обладает разными свойствами по разным направлениям. Он легко раскалывается вдоль кристаллических плоскостей, но весьма прочен по отношению к силам, действующим перпендикулярно к ним. В направлениях, лежащих в плоскостях, „паркетах“, графит обладает электропроводностью, в перпендикулярных направлениях он тока не проводит.

Алмаз и графит — атомные кристаллы. В узлах их кристаллических решеток находятся атомы углерода.

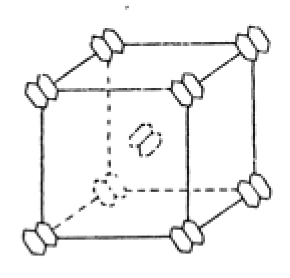


Рис. 40. Строение кристалла нафталина.

Наряду с атомными кристаллами известны ионные и молекулярные. В узлах кристаллической решетки ионного кристалла расположены положительные и отрицательные ионы. На рис. 25 (стр. 97) было показано строение ионного кристалла NaCl. Рис. 40 изображает строение молекулярного кристалла нафталина. В узлах его кристаллической решетки расположены отдельные молекулы нафталина, структурные формулы которых имеют вид:

```
         H     H
         |     |
  H      C     C      H
   \   //  \  /  \\  /
     C       C       C
     |       ||      |
     C       C       C
   /   \\  /  \   //  \
  H      C     C      H
         |     |
         H     H
```

В отличие от кристалла алмаза или NaCl кристалл нафталина уже никак не может рассматриваться как одна молекула. Отдельные молекулы нафталина в кристаллической решетке связаны друг с другом не валентными, но гораздо более слабыми межмолекулярными силами и в значительной мере сохраняют свою индивидуальность, поэтому молекулярный кристалл является

менее устойчивым и более легкоплавким, чем атомный или ионный.

Рентгеноструктурный анализ применим не только к кристаллам, но и к исследованию свободных молекул в газе. Расстояния между молекулами в газе имеют всевозможные значения — молекулы движутся в газе хаотически, однако расстояние между атомами в каждой молекуле постоянно и поэтому рентгеновы лучи, рассеянные газом, дают диффракционную картину, подобную изображенной на рис. 37.

Исследование газов привело к расшифровке структуры большого числа молекул. Необходимо подчеркнуть, что такая расшифровка всегда проводится на основе предварительного знания химического состава вещества и тех данных о последовательности связи атомов, которые могут быть получены химическими методами. Таким образом, в основе современного рентгеноструктурного анализа молекул и кристаллов лежит теория химического строения.

После открытия волновых свойств электрона наряду с рентгенографией важное место в исследовании структуры молекул заняла электронография.

Электронография имеет ряд преимуществ перед рентгенографией; главным из них являются гораздо меньшие экспозиции, чем при рентгеноструктурном исследовании, так как можно получать очень мощные пучки электронов. Меняя по произволу длины электронных волн, мы можем получить и более высокую разрешающую способность, т. е. изучить более тонкие детали структуры, чем при рентгенографическом исследовании. Бóльшая часть результатов, относящихся к свободным молекулам, получена методом электронографии. Кристаллы, напротив, изучаются главным образом рентгенографически.

В последнее время для исследования структуры кристаллов и жидкостей применяется также диффракция нейтронов.

Скелеты молекул

Прямым результатом рентгено- и электронографического исследования молекул и кристаллов является определение расстояний между атомными ядрами в них.

Определив эти расстояния, мы узнаем, как построен скелет молекулы.

Очевидно, что это еще не полное решение задачи о пространственном строении молекулы; полное решение требует знания структуры электронного облака, распределения электронной плотности в молекуле.

Определения молекулярных остовов в большинстве случаев блестящим образом подтверждают предвидение химиков — структурные формулы теории строения. В то же время эти определения вкладывают в структурные формулы и количественное содержание, указывая значения межатомных расстояний и валентных углов между связями.

Рассмотрим некоторые результаты таких определений.

Простые трехатомные молекулы оказываются имеющими линейное или трехугольное строение. Так, молекула H_2O построена в виде равнобедренного треугольника с валентным углом 105° и расстоянием O—H, равным 0.97 Å

0.97 O 0.97
H 105° H

В молекуле SO_2 валентный угол равен 124°, расстояние S=O — 1.45 Å. Напротив, молекулы CO_2, HCN, N_2O линейные:

$$\overset{1.13}{O{=}C}\overset{1.13}{{=}O},$$
$$\overset{1.06}{H{-}C}\overset{1.15}{{\equiv}N},$$
$$\overset{1.10}{N{\equiv}N^+}\overset{1.22}{{-}O^-}$$

Также линейной является молекула ацетилена

$$\overset{1.06}{H{-}C}\overset{1.22}{{\equiv}C}\overset{1.06}{{-}H}$$

Молекулы NH_3, PCl_3, $AsCl_3$ и т. д. имеют структуру правильных трехгранных пирамид. Так, строение PCl_3 (в проекции на плоскость):

P 2.00
Cl 101° Cl
Cl

Молекула BCl_3, ионы CO_3^{--}, NO_3^- построены как плоские равносторонние треугольники:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{O} & \text{O} \\ |\,1.74 & \|\,1.31 & \|\,1.12 \\ \text{C}\diagup\text{B}\diagdown\text{Cl} & \text{O}\,\text{C}\,\text{O} & \text{O}\,\text{N}\,\text{O} \end{array}$$

Мы изобразили связи в этих ионах штрихом и пунктиром, так как эти связи носят характер промежуточных между двойными и единичными. О такого рода связях мы будем говорить в последней главе.

Молекулы CH_4, CF_4, CCl_4, CBr_4, CJ_4, $SiCl_4$, $SuCl_4$ и т. д., ионы SO_4^{--}, Cl_4^- и т. д. имеют строение правильных тетраэдров (см. рис. 30, стр. 104). Междуатомные расстояния в них равны (в ангстремах) соответственно

C—N 1.09, C—F 1.36, C—Cl 1.76,
C—Br 1.91, C—J 2.15, Si—Cl 2.00
Sn—Cl 2.30, S—O 1.51, и т. д.

Рассмотрим строение углеводородов: оказывается, что все валентные углы в насыщенных углеводородах близки к тетраэдрическим (109°28′). Поэтому цепочки, изображаемые структурными формулами типа

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & | & & | & & | & & | \\ \text{H} & — & \text{C} & — & \text{C} & — & \text{C} & — & \text{C} & — & \text{H} \\ & & | & & | & & | & & | \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$$

в действительности являются зигзагообразными:

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H}\ \ \text{H} & & & & \text{H} \\ \text{H}\diagdown & & \diagdown\diagup & & & \text{C}—\text{H} & \\ \text{H}—\text{C} & \diagup & \text{C} & \diagdown & \text{C} & \diagup & \diagdown\text{H} \\ \text{H}\diagup & & & & \text{H}\diagup\diagdown\text{H} & & \end{array}$$

Надо сказать, что этот результат находится в полном согласии с выводами классической стереохимии.

Длины всех связей C—C и C—H в насыщенных углеводородах постоянны. Длина C—C-связи такая же, как в алмазе, 1.54 Å. Алмаз построен по типу насыщенного углеводорода (длина C—H-связи 1.09 Å).

В насыщенных циклических углеводородах длины связей те же, но валентные углы значительно изменены:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & \text{C} & & \\ \text{H}\diagdown & & \diagup\ \diagdown & & \diagup\text{H} \\ & \text{C} & — & \text{C} & \\ \text{H}\diagup & & & & \diagdown\text{H} \end{array}$$

В циклопропане угол CCC равен 60°, в циклобутане

H H
H>C—C<H
H>C—C<H
H H

этот же угол равен 90° и, наконец, в циклопентане

H H
C
H>C C<H
H H
H>C—C<H
H H

он приближается к тетраэдрическому (равен 108°). Углеродные циклы этих молекул плоские. Молекула циклогексана имеет уже неплоское строение с тетраэдрическими валентными углами.

При таких углах можно представить себе две формы молекулы — форму „ванны" и форму „кресла" (рис. 41). Повидимому, осуществляется креслообразная форма молекулы циклогексана.

а б

Рис. 41. Строение молекулы циклогексана.
а — „ванна", б — „кресло".

Как уже указывалось (стр. 103), молекула этилена, содержащая двойную C—C-связь, является плоской. Она имеет строение

H H
125°
110° C=C
1.33
H H

Благодаря плоскостному расположению такой системы связей у производных этилена возникает специфический

вид пространственной изомерии, давно известной химикам и истолкованной в свое время на основе тетраэдрической модели атома углерода, предложенной Вант-Гоффом. Заменим в молекуле этилена два атома водорода, соединенных с разными атомами углерода, атомами хлора. 1,2-дихлорэтилен существует в виде двух изомеров

Cl\   /Cl   Cl\   /H
  C=C   C=C
H/   \H   H/   \Cl

Цис-1,2-дихлорэтилен   Транс-1,2-дихлорэтилен

Эти изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами. Так, цис-изомер имеет температуру кипения 48° С, транс- —60° С. Расстояние между атомами хлора в цис-изомере 3.30 Å, в транс- 4.33Å.

Весьма интересны результаты исследования бензола. Молекула бензола имеет эмпирическую формулу C_6H_6 и, следовательно, должна содержать кратные С—С-связи. На основании изучения ряда свойств бензола Кекуле в свое время пришел к выводу, что его молекула имеет следующее строение:

```
          H
          |
  H       C       H
    \   /   \\   /
      C       C
      ||      |
      C       C
    /   \   //  \
  H       C       H
          |
          H
```

т. е. бензол представляет собой шестичленный цикл с чередующимися единичными и двойными связями.

Надо сказать, что формула Кекуле в некоторых отношениях противоречит химическим свойствам бензола. Но об этом мы будем говорить подробно в последней главе. Структурное исследование показывает, что молекула бензола действительно имеет циклическое плоское строение, но все длины связей в цикле одинаковы — бензольный шестиугольник правильный. Длина С—С-связи в бензоле равна 1.39 Å, т. е. занимает промежуточное значение между длиной единичной С—С-связи в насыщенных соединениях (1.54 Å) и длиной двойной С—С-связи в этилене и его производных (1.34 Å).

Кристаллический графит построен по образцу бензола: шестиугольники, из которых выложен „паркет“ кристаллических плоскостей, имеют расстояние C—C 1.42 Å, которое всего на 0.03 Å отличается от длины C—C-связи в бензоле.

С помощью рентгенографии определено строение ряда очень сложных молекул. В качестве примера приведем пенициллин (эмпирическая формула $C_{16}N_2H_{17}O_4SNa$, всего 41 атом!). Строение молекулы пенициллина показано на рис. 42.

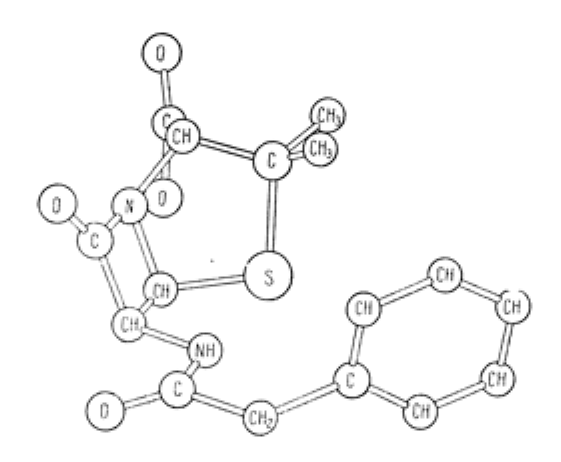


Рис. 42. Строение молекулы пенициллина.

Советским ученым принадлежит ряд важных рентгено- и электронографических исследований молекул и кристаллов. В этой области с успехом работают Н. В. Белов, Г. С. Жданов, А. И. Китайгородский и другие.

В заключение приведем таблицу длин важнейших связей в органических соединениях. Числа, указанные в табл. 4, остаются практически неизменными во многих молекулах, содержащих данные связи. Точность определения в большинстве рентгено- и электронографических исследований составляет 0.02—0.03 Å.

Пользуясь этими значениями, можно во многих случаях оценить межатомные расстояния в молекулах.

Таблица 4

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
C—C	1.54	C—Cl	1.77
C=C	1.34	C—Br	1.92
C≡C	1.20	C—J	2.10
C—H	1.09	C—S	1.82
C—O	1.42	N—H	1.01
C=O	1.21	O—H	0.96
C—N	1.46	S—H	1.35

Пространственное строение молекул

Мы видели, как познается устройство ядерного остова молекулы. Спрашивается, как узнать размеры и форму ее электронной оболочки, пространственное распределение электронной плотности молекулы?

В самой грубой форме ответ на первый из этих вопросов дает кинетическая теория газов. Она рассматривает молекулы в газе как упругие, твердые шарики определенных размеров. Эти размеры можно установить, например, зная вязкость газа.

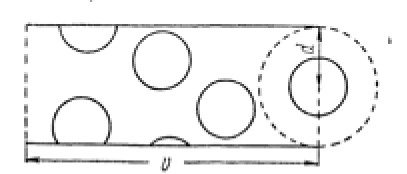


Рис. 43. К выводу выражения средней длины свободного пробега молекулы.

Молекулы, беспорядочно движутся в газе, сталкиваются друг с другом. Средний путь, проходимый молекулой между двумя столкновениями — так называемая средняя длина свободного пробега молекулы, — может быть определен из следующих соображений. Примем, что все молекулы, кроме одной, неподвижны, а подвижная молекула движется прямолинейно. Легко видеть, что в своем движении она будет сталкиваться со всеми молекулами, центры которых находятся в цилиндре с основанием, представляющим собой окружность, проведенную из центра выбранной молекулы с радиусом, равным ее диаметру d (рис. 43). Молекула, движущаяся со средней скоростью v, проходит в одну секунду путь,

равный v см, следовательно, за это время она столкнется со всеми молекулами, центры которых попали в цилиндр объемом $\pi d^2 v$. Если в одном кубическом сантиметре находится N_1 молекул, то в таком цилиндре их $N_1 \pi d^2 v$. Таким же будет число столкновений выбранной нами молекулы за одну секунду. Средний путь, проходимый молекулой между двумя столкновениями, равен длине цилиндра, деленной на число столкновений, т. е.

$$l = \frac{v}{N_1 \pi d^2 v} = \frac{1}{N_1 \pi d^2}.$$

Более строгий расчет, учитывающий, в частности, движение всех молекул, дает

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N_1 \pi d^2}.$$

Таким образом, средняя длина свободного пробега зависит от диаметра молекулы d. Величина l не может быть измерена непосредственно, однако ее можно определить из рассмотрения диффузии газа, его теплопроводности или вязкости. Коэффициент вязкости газа η связан с длиной свободного пробега l следующим образом:

$$\eta = \frac{N_1 v m l}{3},$$

где m — масса молекулы. Подставляя сюда выражение для l, имеем:

$$\eta = \frac{v m}{3\sqrt{2}\, \pi d^2}.$$

Следовательно, если известны масса молекул газа, их средняя скорость (определяемая температурой) и коэффициент вязкости газа, то можно найти диаметр молекулы.

Ниже (табл. 5) приводятся некоторые значения d (в ангстремах), найденные та́ким способом.

Высказанные здесь предположения очень грубы. В действительности молекулы не являются твердыми шариками. Их ядерный остов окружен подвижной электронной оболочкой. Электронная оболочка одной молекулы не может глубоко проникнуть в электронную оболочку другой, так как с одной стороны электроны,

Таблица 5

Молекула	d (Å)	Молекула	d (Å)
He	1.96	O_2	2.98
Ar	2.92	CO	3.2
Xe	3.5	HCl	3.0
H_2	2.47	CH_4	3.34
N_2	3.18	CO_2	3.32

а с другой ядра отталкиваются друг от друга. Значения d, определенные из вязкости газов, лишь весьма приближенно характеризуют размеры электронной оболочки молекулы.

Более точные результаты получаются при сопоставлении междуядерных расстояний в кристаллах. Занимая определенный объем, атомы и молекулы могут располагаться лишь на определенных расстояниях, так как электронные оболочки атомов, не связанных химическими силами, почти не проникают друг в друга. Тогда можно рассуждать следующим образом. Будем считать сферическими не молекулы, а атомы, из которых они построены. Измерив расстояния между атомами, принадлежащими двум соседним молекулам, плотно упакованным в кристалле, можно определить эффективные радиусы атомов. Ниже (табл. 6) приводятся эти значения (в ангстремах).

Таблица 6

Атом	$d/2$	Атом	$d/2$	Атом	$d/2$
H	1.2	O	1.40	F	1.35
N	1.5	S	1.85	Cl	1.80
P	1.9	Se	2.00	Br	1.95
As	2.0	Te	2.20	J	2.15

Пользуясь этими значениями и учитывая перекрывание электронных оболочек атомов при образовании химической связи, можно построить пространственные модели молекул. На рис. 44 показаны некоторые из них. Это уже не скелеты, а тела.

Плотность электронного облака молекулы распределена по ее объему неравномерно. Как для физики, так и, в особенности, для химии, знание распределения электронной плотности очень существенно. Оно отражается на реакционной способности тех или иных атомов в молекуле, на электрических, оптических и магнитных свойствах молекул. Современная рентгенография и электронография располагают специальным методом, позволяющим установить распределение электронной плотности в молекулах и кристаллах. Этот метод (так называемый „метод рядов Фурье“) основан на уточненном способе расшифровки рентгено- и электронограмм.

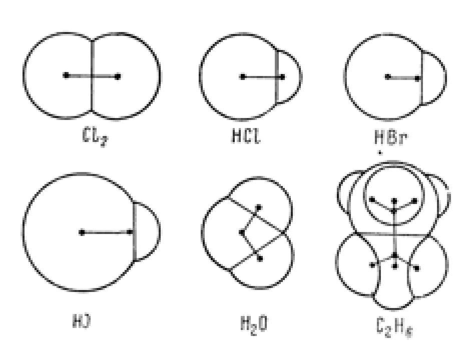


Рис. 44. Строение некоторых простых молекул.

На рис. 45 показан результат такого исследования в случае кристалла NaCl. Это — своего рода геодезическая карта. Вдоль каждой линии, проведенной на рисунке, электронная плотность одна и та же. Там, где эти линии гуще, электронная плотность изменяется более быстро.

Сопоставим распределение электронной плотности, найденное для молекулы рентгенографическим методом, с ее химической структурной формулой, установленной на основе учения о химическом строении. На рис. 46 показана структурная формула весьма сложной молекулы фталоцианина платины, на рис. 47 — проекция карты электронной плотности этой молекулы под углом 26.5° к плоскости самой молекулы. Сходство обеих картин весьма примечательно. Оно свидетельствует, что в пол-

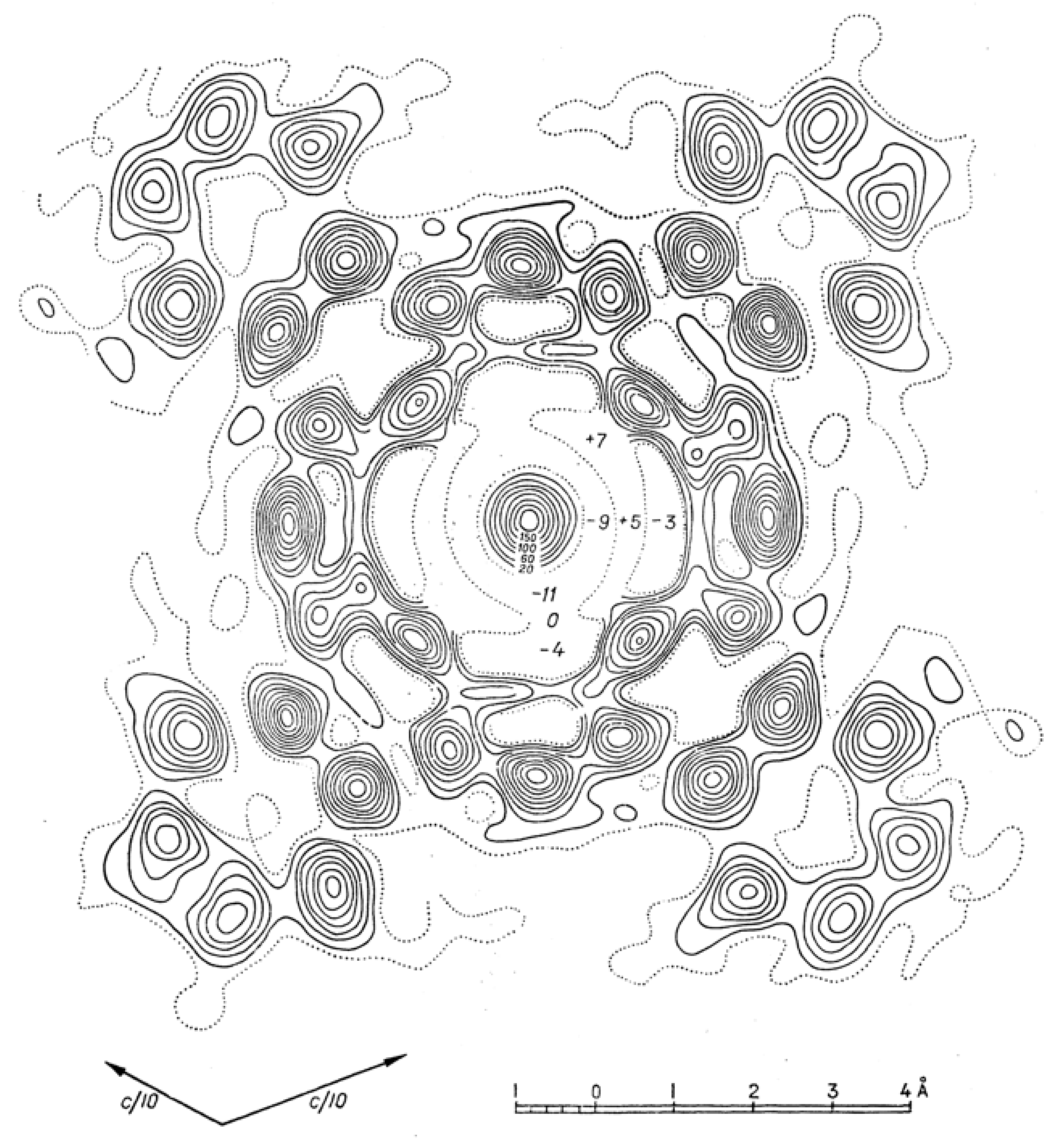


Рис. 47. Распределение электронной плотности во фталоцианине платины.

Рис. 45. Распределение электронной плотности в кристалле NaCl.

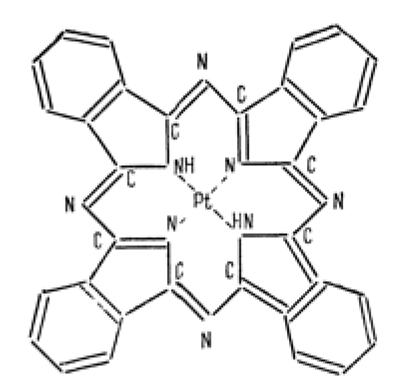


Рис. 46. Структурная формула фталоцианина платины.

ном соответствии с взглядами А. М. Бутлерова формулы теории строения правильно отражают объективную реальность.

Симметрия молекул и кристаллов

Рассмотрим теперь общие геометрические свойства молекул, знакомство с которыми понадобится для понимания дальнейшего.

Представляя собой пространственные системы атомов, обладающие определенным строением, молекулы и кристаллы характеризуются свойствами симметрии. Мы называем симметричной такую фигуру, которая может совмещаться сама с собой в результате одного или нескольких отражений в некоторых плоскостях, или в результате поворотов вокруг некоторых осей. Такое совмещение означает, что новое положение фигуры ничем не отличается от исходного.

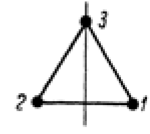


Рис. 48. Равносторонний треугольник.

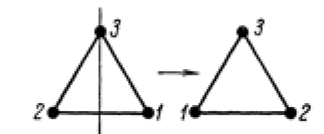


Рис. 49. Операция симметрии.

Рассмотрим равносторонний треугольник с перенумерованными, но ничем друг от друга не отличающимися вершинами (рис. 48). Рассечем такой треугольник плоскостью, перпендикулярной плоскости чертежа и проходящей по биссектрисе угла *3*. При отражении двух частей треугольника, получившихся в результате такого рассечения в этой плоскости, происходит только перемена мест у сторон *13* и *23* и у вершин *1* и *2*, и новое положение треугольника ничем не отличается от старого. Секущая плоскость представляет собой плоскость симметрии треугольника. Точно так же плоскостями симметрии являются плоскости, проведенные по биссектрисам углов *1* и *2* и, наконец, сама плоскость чертежа.

Наш треугольник обладает, кроме того, осью симметрии. Проведем через центр треугольника перпенди-

куляр к его плоскости. Ясно, что при повороте вокруг такой оси на 120 или 240° происходит самосовмещение фигуры. Так, при повороте по часовой стрелке на 120° на место вершины *1* становится *3*, на место *2* — *1* и на место *3* — *2*. Так как все вершины одинаковы, такой поворот является операцией симметрии. Вращение вокруг оси симметрии всегда можно представить как результат нескольких последовательных отражений в некоторых плоскостях. Так, описанный поворот эквивалентен после-

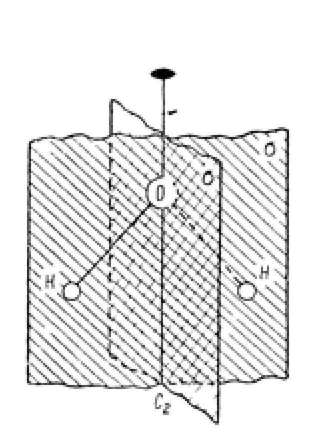


Рис. 50. Элементы симметрии молекулы H_2O.

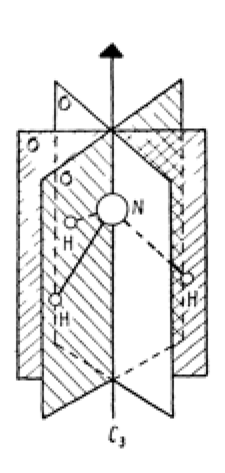


Рис. 51. Элементы симметрии молекулы NH_3.

довательным отражениям в двух плоскостях, показанных на рис. 49. Осевая симметрия фигуры может быть различной. В нашем примере самосовмещение достигается при повороте на $360° : 3 = 120°$ и при повороте на $(360° : 3) \cdot 2 = 240°$. Ось симметрии является осью третьего порядка. Если взять не треугольник, а квадрат, ось симметрии будет четвертого порядка — самосовмещение получается при повороте на $360° : 4$, на $(360° : 4) \cdot 2$, на $(360° : 4) \cdot 3$. Правильный шестиугольник имеет ось симметрии шестого порядка и т. д. В нашем примере сами биссектрисы углов *1*, *2*, *3* являются осями симметрии второго порядка — при повороте вокруг них на $360° : 2 = 180°$ происходит самосовмещение фигуры.

Аналогичные операции симметрии применимы к молекулам. Так, молекула воды обладает плоскостью симметрии σ, пересекающей плоскость самой молекулы под прямым углом по биссектрисе валентного угла HOH. Сама эта биссектриса является осью вращения второго порядка C_2 (рис. 50). При отражении в плоскости σ или при повороте вокруг оси C_2 на 180° два атома водорода меняются местами. Так как эти атомы одинаковы, происходит самосовмещение молекулы. Наконец, сама плоскость молекулы также является плоскостью ее симметрии.

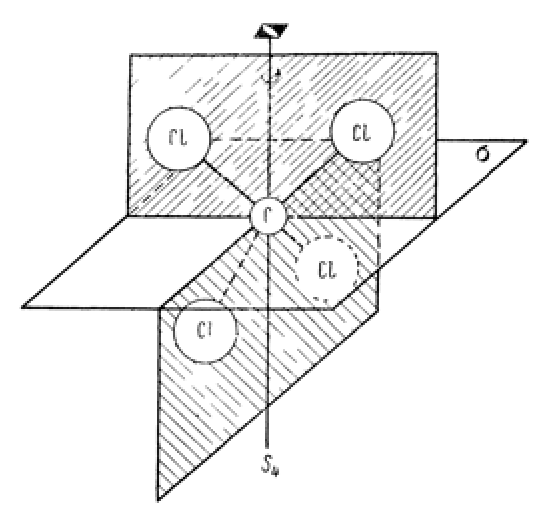


Рис. 52. Вращение с последующим отражением в молекуле CCl_4.

На рис. 51 показаны три плоскости симметрии и ось симметрии третьего порядка в молекуле аммиака.

Рассмотрим теперь некоторые операции симметрии в тетраэдрической молекуле (рис. 52). Кроме ряда плоскостей отражения и осей симметрии второго и третьего порядка, у этой высокосимметричной молекулы имеются еще и так называемые з е р к а л ь н о - п о в о р о т н ы е оси. Произведем поворот молекулы на 90° вокруг оси, являющейся общей биссектрисой двух накрестлежащих валентных углов Cl—C—Cl (рис. 52), и затем произведем отражение полученной конфигурации в плоскости,

перпендикулярной к этой биссектрисе. При этом произойдет самосовмещение молекулы. Если самосовмещение происходит при повороте вокруг некоторой оси и последующем отражении в плоскости, перпендикулярной к этой оси, то такая ось называется зеркально поворотной. В данном случае эта зеркально-поворотная ось четвертого порядка. В молекуле транс-дихлорэтилена (рис. 53) самосовмещение происходит при повороте вокруг оси *xx* на 180° и последующем отражении в плоскости *yz*. Транс-дихлорэтилен имеет зеркально-поворотную ось второго порядка. Но к тому же результату приведет и простое отражение всех атомов этой молекулы в одной точке, отмеченной на рис. 53 крестиком — в центре симметрии. Зеркально-поворотная ось второго порядка и центр симметрии — это одно и то же.

Внимательное рассмотрение показывает, что число возможных комбинаций различных элементов симметрии — плоскостей отражения, осей вращения и зеркально-поворотных осей — ограниченно. Все молекулы относятся к тем или иным группам симметрии, определенным сочетаниям перечисленных элементов симметрии. В одну и ту же группу попадают молекулы самого разного строения и состава, например аммиак NH_3 и хлороформ $CHCl_3$ относятся к одной и той же группе симметрии тригональной пирамиды (рис. 51 и 54).

Симметрические свойства кристаллов более сложны, так как наряду с описанной вращательной и отражательной симметрией в кристаллах имеется симметрия трансляционная — многократного повторения одной и той же конфигурации частиц при прямолинейном движении вдоль рассматриваемой системы. С таким типом симметрии мы встречаемся, например, в повторяющемся рисунке обоев. Рисунок повторяется не только при поворотах и отражениях, но и при поступательном движении вдоль поверхности обоев. Знаменитый русский кристаллограф Е. С. Федоров разработал исчерпывающую классификацию типов симметрии структур кристаллов. Он показал, что число различных возможных групп симметрии кристаллов ограниченно (оно равно 230), и дал подробную характеристику каждой из них. Последующее развитие кристаллографии и, в частности, применение рентгено-

структурного анализа полностью подтвердило замечательное открытие Федорова.

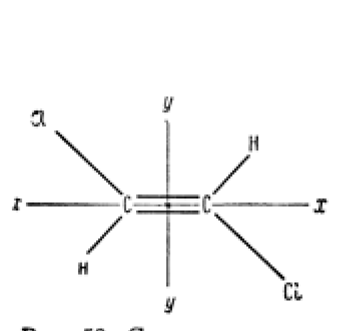


Рис. 53. Строение транс-дихлорэтилена.

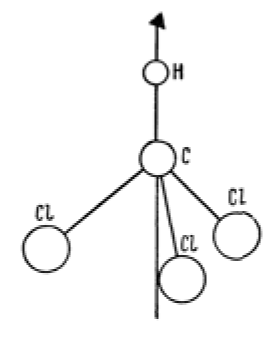


Рис. 54. Строение $CHCl_3$.

Знание симметрии сразу позволяет ответить на ряд вопросов о физических и химических особенностях вещества независимо от каких-либо теоретических расчетов.

Глава VI

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Молекула в электрическом поле

Молекула представляет собой электрическую систему, состоящую из положительных и отрицательных зарядов. В целом она электрически нейтральна, так как все отрицательные заряды ее электронов скомпенсированы положительными зарядами ядер. Тем не менее молекула отнюдь не безразлична к воздействию внешних электрических сил.

Как известно, в основном приходится встречаться с двумя типами веществ — проводниками электрического тока и диэлектриками или изоляторами.[1] К первому типу относятся металлы и их сплавы, водные растворы кислот, солей и оснований, расплавленные соли и основания и т. д. Их электропроводность определяется либо подвижностью электронов в кристаллической решетке (металлы), либо подвижностью заряженных ионов (растворы и расплавы электролитов). Электрический ток переносится электронами и ионами.

Непроводниками являются вещества, состоящие из незаряженных молекул и атомов, неспособных под действием электрической силы распадаться на заряженные частицы. Свойства диэлектриков выражаются прежде всего их диэлектрической проницаемостью. Электрический конденсатор, состоящий из двух металлических пластин,

---

[1] Третью, весьма важную группу веществ представляют собой полупроводники, о которых мы здесь говорить не будем.

разведенных на некоторое расстояние, обладает некоторой емкостью. Если вместо воздуха поместить между пластинами какой-либо диэлектрик, емкость конденсатора возрастет.

Емкость конденсатора без вещества C и емкость конденсатора с веществом C' связаны друг с другом соотношением

$$C' = \varepsilon C,$$

где величина, обозначенная греческой буквой ε (эпсилон), называется **диэлектрической проницаемостью** вещества. Эта величина всегда положительна и больше единицы. Она характеризует электрические свойства данного вещества. Что же происходит с молекулами вещества, помещенного между пластинами конденсатора, почему присутствие этих молекул повышает электрическую емкость конденсатора?

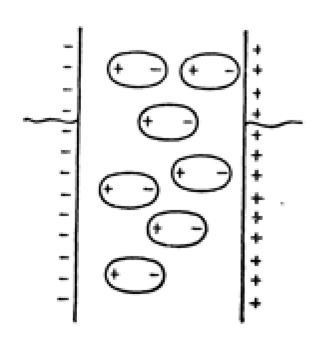


Рис. 55. Поляризация молекул в электрическом конденсаторе.

На одной пластине конденсатора сосредоточены положительные, на другой — отрицательные заряды (рис. 55). Они являются источниками электрических сил. В каждой точке пространства, находящегося между пластинами конденсатора, действует некоторая электрическая сила, т. е. в этом пространстве имеется электрическое поле, которое обладает тем большей напряженностью, чем больше плотность зарядов на пластинах и чем меньше расстояние между пластинами. Следовательно, вопрос о поведении молекул в конденсаторе сводится к тому, что с ними делается под действием электрического поля.

Молекула состоит из относительно тяжелых положительно заряженных ядер и из гораздо более легких отрицательных электронов. Электроны в ней движутся и под действием внешней силы способны изменять направление и характер своего движения. В молекуле (или атоме), находящейся внутри заряженного конденсатора, электроны, несущие отрицательный заряд, сме-

щаются по направлению к положительно заряженной пластине (рис. 55).

Рассмотрим для простоты не сложно построенную молекулу, а отдельный атом с шаровидной формой электронного облака. В таком атоме „центры тяжести" положительного и отрицательного заряда совпадают, находясь в центре шара.

Под действием электрической силы происходит смещение электронного облака, и центры тяжести положительного и отрицательного зарядов оказываются разведенными на некоторое расстояние (рис. 56). Электрическое поле вызывает, таким образом, поляризацию атома — раздвижение разноименных зарядов. Эта поляризация тем больше, чем больше способность электронов атома смещаться под действием внешней электрической силы и чем больше сама эта сила — напряженность электрического поля. Выразим это явление физической величиной, характеризуемой смещенным зарядом e и расстоянием s, на которое раздвигается положительный и отрицательный заряд. Обозначим произведение этих величин

+e -e
s

Рис. 56. Электрический диполь.

$$p = es.$$

Величина p называется дипольным моментом. В данном случае речь идет об индуцированном дипольном моменте, поскольку в отсутствие внешнего поля $s = 0$; p отлично от нуля только в присутствии поля, смещающего заряды и тем самым индуцирующего дипольный момент. Величина p пропорциональна напряженности электрического поля E:

$$p = \alpha E.$$

Здесь α выражает способность электронов смещаться под действием поля. Эту величину принято называть поляризуемостью атома или молекулы. Поляризуемость — смещаемость электронов — очень важная физическая величина, от которой зависят как электрические, так и оптические свойства атомов и молекул. Определим, прежде всего, в каких единицах должна измеряться эта величина, т. е. ее размерность.

Размерность поляризуемости α легко может быть найдена, если скомбинировать два последних выражения

$$es = \alpha E,$$

откуда

$$\alpha = \frac{es}{E}.$$

Напряженность электрического поля E есть электрическая сила, отнесенная к единице заряда. По закону Кулона электрическая сила пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния. Размерность электрической силы есть размерность квадрата заряда, деленного на квадрат расстояния. Следовательно, размерность электрической напряженности E есть размерность заряда, деленного на квадрат расстояния:

$$[E] = \frac{[\text{заряд}]}{\text{см}^2}.$$

Так как величина s измеряется в сантиметрах, получаем, что размерность α есть

$$[\alpha] = \frac{[\text{заряд}] \cdot \text{см}}{[E]} = \text{см}^3,$$

т. е. поляризуемость, подобно объему, должна измеряться в кубических сантиметрах.

Путем очень простых выкладок мы установили, что поляризуемость представляет собой некоторый объем. Можно показать, что это есть тот обьем, который может заполнить смещающееся электронное облако. Следовательно, величина поляризуемости должна быть порядка величины размеров электронного облака атома или молекулы. Так как радиусы атомов порядка 10^{-8} см, то объем электронного облака выражается в 10^{-24} см^3.

Для понимания происходящих в диэлектрике явлений необходимо установить количественную связь между диэлектрической проницаемостью вещества и поляризуемостью его молекул.

Диэлектрическая проницаемость выражает свойства макроскопического количества вещества, свойства образца в целом. Становясь на почву атомно-молекулярных представлений, мы сводим макроскопические свойства

к свойствам отдельных молекул, из которых состоит образец, и ищем выражение диэлектрической проницаемости через молекулярную постоянную — поляризуемость. Физическая теория приводит к следующему несложному соотношению:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость вещества, α — поляризуемость молекулы, N_1 — число молекул в единице объема вещества. Это соотношение называется формулой Клаузиуса—Мосотти. Если умножить обе части написанного выражения на молекулярный вес вещества M и разделить на его плотность ρ, то мы получим

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{M}{\rho} \alpha = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha,$$

где N_A — число молекул в моле, т. е. число Авогадро.

Аналогичное соотношение должно быть справедливым и для показателя преломления.

До сих пор мы рассматривали поведение вещества, находящегося под действием постоянного электрического поля между пластинами конденсатора. Рассмотрим теперь молекулы, на которые падает световая волна.

Свет представляет собой периодически изменяющееся электромагнитное поле и поэтому также вызывает поляризацию молекул. Взаимодействие вещества со светом проявляется в преломлении световых волн. Если свет падает из менее плотной среды, например из воздуха, в более плотную, скажем, в воду, то в результате преломления световой луч в воде будет распространяться в направлении, образующем меньший угол с перпендикуляром к преломляющей поверхности. Вещество можно охарактеризовать значением показателя преломления n, который, как известно, равен отношению синуса угла падения к синусу угла преломления.

Для желтого света с длиной волны $\lambda = 5890$ Å показатель преломления воды равен 1.333, бензола — 1.514, алмаза — 2.420. Показатель преломления, подобно диэлектрической проницаемости, является макроскопи-

ческой величиной, характеризующей поведение вещества в целом. Электромагнитная теория света показывает, что преломление световых лучей в конечном счете объясняется поляризацией вещества электрическим полем световой волны и что между диэлектрической постоянной и показателем преломления существует очень простая связь, а именно [1]

$$n^2 = \varepsilon.$$

Воспользовавшись этим соотношением и приведенной выше формулой Клаузиуса—Мосотти, мы получаем выражение

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha,$$

устанавливающее связь между показателем преломления и поляризуемостью. Так же, как и раньше, можно написать

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha.$$

Величина, стоящая слева, носит название **молекулярной рефракции**. Она легко может быть найдена из опыта. Для этого достаточно измерить показатель преломления вещества, его молекулярный вес и плотность.

Спрашивается, в какой мере приведенные формулы справедливы, можно ли отождествить поведение молекул в электростатическом поле с их поведением в поле световой волны? Это отождествление опирается на соотношение $n^2 = \varepsilon$. Оказывается, что оно действительно выполняется для целого ряда веществ. Но имеются вещества, для которых оно несправедливо (табл. 7).

Таблица 7

Вещество	Формула	n^2	ε	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\rho}$ (см³)	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{M}{\rho}$ (см³)
Сероуглерод . .	CS_2	2.54	2.62	21.7	21.7
Циклогексан . .	C_6H_{12}	1.89	1.87	29.7	29.8
Бензол	C_6H_6	2.23	2.29	25.9	27.5
Вода	H_2O	1.78	81	3.7	17.6
Аммиак	NH_3	1.75	22	5.6	63.0
Хлорбензол . . .	C_6H_5Cl	2.31	11	31.1	86.0

[1] Теория приводит к этому соотношению для прозрачных веществ, способных лишь слабо намагничиваться.

Оказывается, что изложенная теория применима к одной группе веществ, но неприменима к другой. У первой механизмы электрической и оптической поляризации одинаковы, у второй они разные. Объяснение этому различию следует, очевидно, искать в строении молекул.

Спрашивается, каковы же общие отличия в строении веществ второй группы от первой?

И в ту и в другую входят самые различные вещества, как органические, так и неорганические. Чтобы понять причины различия в свойствах веществ первой и второй группы, нужно знать их электронное строение.

Дипольный момент

Вспомним, что рассмотрение электрической поляризации мы начали с атомов, у которых совпадают положения центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. Под действием электрической силы в таких атомах возникает индуцированный дипольный момент

$$p = es = \alpha E.$$

Обратимся теперь к молекуле, построенной из многих атомов. Если эти атомы неодинаковы, то в молекуле, даже не находящейся в электрическом поле, центры тяжести положительных и отрицательных зарядов, вообще говоря, не будут совпадать. В двухатомной молекуле HCl химическая связь имеет неионную, гомеополярную природу. Тем не менее, в силу того, что хлор более электроотрицателен, чем водород, электронное облако стянуто к хлору, плотность облака вблизи атомного ядра водорода меньше, чем вблизи атомного ядра хлора. Это может быть изображено следующей схемой (рис. 57). Следовательно, центр тяжести отрицательных зарядов в HCl лежит ближе к атому хлора, а центр тяжести положительных зарядов — ближе к водороду. Между этими центрами имеется конечное, отличное от нуля расстояние и, значит, молекула HCl обладает *постоянным дипольным моментом*, не зависящим от внешнего поля. Напротив, симметричная двухатомная молекула типа H_2, Cl_2 и т. д. такого постоян-

ного дипольного момента не имеет, так как в ней центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают, находясь посредине линии, соединяющей атомные ядра.

То же относится и к более сложным многоатомным молекулам, для которых очень существенны пространственное расположение и природа атомов и химических связей.

Если молекула имеет высокосимметричное строение, в частности обладает центром симметрии, то центры тяжести ее положительных и отрицательных зарядов совпадают и она лишена постоянного дипольного момента. Так, молекула CS_2 имеет симметричное линейное строение (рис. 58), и ее постоянный дипольный момент равен нулю; то же относится к имеющей тетраэдрическое строение молекуле CCl_4 (рис. 52) и к правильному плоскому шестиугольнику — молекуле бензола C_6H_6.

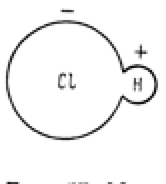


Рис. 57. Молекула HCl.

$\overset{-}{S} = \overset{+}{C} = \overset{-}{S}$

Рис. 58. Молекула CS_2.

Напротив, дипольный момент молекулы воды отличен от нуля, так как эта молекула имеет форму равнобедренного треугольника. Отличны от нуля и дипольные моменты молекул аммиака и хлороформа, построенных в виде трехгранных пирамид. На рис. 59 показано их строение, причем постоянный дипольный момент показан стрелкой, проведенной от центра тяжести отрицательных зарядов к центру тяжести положительных.

Таким образом, действительно имеются две группы веществ — вещества с молекулами, лишенными постоянного дипольного момента (неполярные вещества), и полярные, молекулы которых имеют постоянные дипольные моменты. Установив это, мы легко можем ответить на поставленный выше вопрос о причинах

различия в электрических и оптических свойствах у разных соединений.

Как полярные, так и неполярные молекулы должны обладать определенной поляризуемостью, смещаемостью электронной оболочки под действием внешнего поля. Диэлектрические свойства неполярных веществ целиком

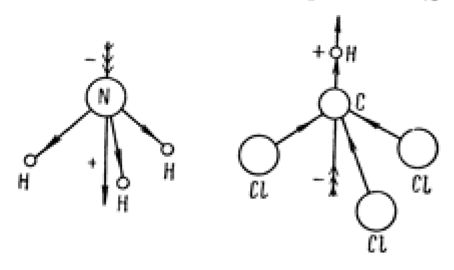


Рис. 59. Диполи в NH_3 и $CHCl_3$.

определяются их поляризуемостью. Напротив, полярные вещества имеют, кроме поляризуемости, еще и постоянный дипольный момент. Поэтому механизм их поляризации электрическим полем не сводится к смещению электронной оболочки. Дело в том, что под действием электрической силы **электрический диполь**, т. е. система с разведенными на некоторое расстояние одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядом, стремится повернуться так, чтобы дипольный момент ее был направлен вдоль напряженности поля (рис. 60). В этом состоянии энергия диполя является наименьшей.

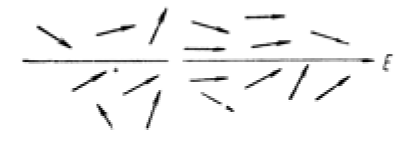


Рис. 60. Ориентация диполей.

Значит, молекулы полярных веществ **ориентируются** электрическим полем. Пока его нет, молекулы в жидкости или в газе расположены и движутся беспорядочно. При включении поля они стремятся установиться вдоль поля, чем и создается дополнительная электрическая поляризация вещества. В то время как у неполярных веществ электрическая поляризация сводится к индукции дипольных моментов в молекулах, у полярных веществ, кроме того, имеется **ориентация**

постоянных молекулярных диполей. Этой ориентации мешает вращательное тепловое движение молекул. Чем выше температура, тем в меньшей степени ориентируются молекулы. Следовательно, ориентационная поляризация должна убывать с ростом температуры.

Однако все это относится к электростатическому полю. В быстропеременном поле световой волны ситуация иная. Для того чтобы повернуть молекулу, нужно некоторое время (в жидкостях тем большее, чем больше их вязкость). Опыт и теория показывают, что это время имеет порядок величины 10^{-5}—10^{-12} сек. Так как электрическое поле световой волны меняет свое направление на противоположное гораздо чаще (например период колебаний, соответствующий желтому свету с длиной волны 5890 Å равен $1.96 \cdot 10^{-15}$ сек.), такое поле просто не успевает создать ориентацию молекул. В световом поле имеется только индукционная, но не ориентационная поляризация вещества. Поэтому как для полярных, так и для неполярных веществ справедливо соотношение

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi}{3}N_A\alpha,$$

в то время как аналогичная формула для диэлектрической проницаемости

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi}{3}N_A\alpha$$

верна только для неполярных веществ. Для полярных веществ n^2 уже не равно ε, а много меньше этой величины, так как наряду с индукционной поляризацией в них имеется и ориентационная. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры также оказывается различной у полярных и неполярных веществ. ε у неполярных веществ уменьшается с ростом температуры, так как с увеличением температуры убывает число молекул в единице объема N_1. Иными словами, ε убывает с ростом температуры, так как убывает плотность. То же относится к показателю преломления. Однако молекулярная рефракция $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}$ от температуры (и давления) не зависит, так как эта величина равна $\frac{4\pi}{3}N_A\alpha$,

где N_A — постоянное число, а поляризуемость α есть молекулярная постоянная, зависящая в обычных условиях только от строения молекул.

Равным образом у неполярных веществ молекулярная поляризация $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}$ не зависит от температуры. Напротив, эта же величина для полярных веществ сильно убывает с ростом температуры. Опыт и теория приводят к следующему более общему соотношению, справедливому как для неполярных, так и для полярных веществ:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi}{3}N_A\left(\alpha+\frac{p_0^2}{3kT}\right),$$

где p_0 — постоянный дипольный момент молекулы; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана, равная газовой постоянной R, деленной на число Авогадро N_A:

$$k=\frac{R}{N_A}=1.38\cdot 10^{-16}\ \text{эрг/град}.$$

Если вещество неполярно, то $p_0=0$ и мы получаем прежнюю формулу.

Таким образом, мы ответили на вопросы, поставленные выше, объяснили причины различия в диэлектрических свойствах двух типов веществ. Теперь мы можем понять, каким образом определяются важнейшие молекулярные величины — поляризуемость и дипольный момент молекулы. Для определения поляризуемости α достаточно знать молекулярную рефракцию, т. е. провести измерения показателя преломления n, плотности ρ и молекулярного веса M. Для определения дипольного момента p_0 нужно наряду с оптическими провести и электрические измерения — установить значение диэлектрической проницаемости ε, причем желательно при различных температурах. Зная n, ε, M, ρ и T, мы находим из двух уравнений

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi}{3}N_A\left(\alpha+\frac{p_0^2}{3kT}\right),$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi}{3}N_A\alpha$$

два неизвестных — α и p_0.

Определение дипольного момента производится в газовой фазе или в разбавленных растворах полярных веществ в неполярных растворителях.[1] В жидком состоянии вещества диполи соседних молекул взаимодействуют друг с другом, что существенно изменяет характер электрического поля. Для того чтобы исключить это взаимодействие, нужно развести дипольные молекулы на значительное расстояние друг от друга, что достигается либо испарением, либо растворением полярного вещества. Показатель преломления n определяется прямым измерением угла преломления луча света в специальном приборе — рефрактометре. Диэлектрическая проницаемость может быть определена по изменению емкости конденсатора, в который помещается исследуемый раствор.

Наша промышленность выпускает в настоящее время первоклассные приборы для оптических и электрических измерений, основанные на оригинальных методах, предложенных советскими учеными. Так, И. В. Обреимов предложил замечательный по простоте и точности метод измерения показателя преломления, применимый в широком диапазоне длин волн видимого и ультрафиолетового света.

Дипольные моменты и строение молекул

В настоящее время известны дипольные моменты большого числа молекул. Их значения очень показательны для природы химической связи. Оценим прежде всего, каков порядок величины дипольного момента молекулы. Он равен произведению величины электрического заряда на расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов. Так как заряд электрона равен $4.80 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, а расстояния между атомами в молекуле имеют порядок 10^{-8} см, дипольные моменты имеют порядок величины 10^{-18} CGSE. У разных молекул они существенно разнятся. Величина 10^{-18} CGSE называется *дебай*.

---

[1] Такими растворителями являются, например, CS_2, CCl_4, а также C_6H_6 и другие углеводороды.

Ниже приводится краткая таблица дипольных моментов некоторых двухатомных молекул (табл. 8).

Таблица 8

Вещество	Дипольный момент (в дебаях)	Вещество	Дипольный момент (в дебаях)
HF	1.91	CO	0.11
HCl	1.04	NaJ	4.9
HBr	0.79	KCl	6.8
HJ	0.38	KJ	6.8

Чем больше отличаются друг от друга электроотрицательности двух атомов, образующих двухатомную молекулу, тем больше дипольный момент такой молекулы. В то же время химическая связь становится все более ионной.

Таким образом, дипольный момент характеризует степень ионности химической связи, ее полярность. Как видно из табл. 8, дипольный момент галогеноводорода растет от HJ к HF в соответствии с изменением электроотрицательности атомов галогенов.

У таких типично ионных молекул, как NaCl, KJ и т. п., дипольные моменты особенно велики.

Несмотря на то, что все атомы в молекуле взаимодействуют и тем самым химические связи не независимы друг от друга, можно приближенно рассматривать отдельную валентную связь в многоатомной молекуле как независимую от других.

Это, разумеется, приближенное, нестрогое рассмотрение, целью которого является упрощение анализа молекулярной структуры. В этом приближении к каждой валентной связи в многоатомной молекуле могут быть применимы соображения, относящиеся к случаю изолированной связи — к молекуле двухатомной. Такую связь можно характеризовать значением свойственного ей дипольного момента.

Следовательно, дипольный момент многоатомной молекулы как целого получится в результате сложения дипольных моментов отдельных связей. Однако это сложение особенное. Дипольный момент есть н а п р а в-

ленная величина, т. е. вектор, изображаемый стрелкой, идущей от минуса к плюсу. Для его определения нужно указать не только его численное значение, но и направление. В этом смысле дипольный момент аналогичен другой хорошо известной физической величине — силе, для характеристики которой также нужно задать наряду с численным значением направление, вдоль которого эта сила действует. Вот почему, если молекула содержит две химических связи, два диполя, то складывать их нужно так же, как складывают силы, действующие по разным направлениям — по правилу параллелограмма.

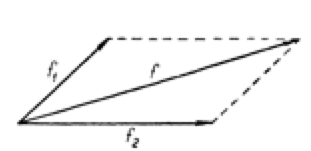


Рис. 61. Сложение сил.

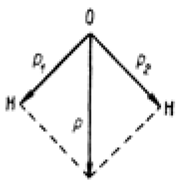


Рис. 62. Сложение диполей в молекуле H_2O.

Пусть, например, на некоторое тело действуют две силы f_1 и f_2 под некоторым углом друг к другу (рис. 61). Их действие может быть заменено результирующей силой f, направленной по диагонали параллелограмма, построенного на f_1 и f_2. Точно так же результирующий дипольный момент p молекулы воды (рис. 62) будет направлен по диагонали параллелограмма, построенного на диполях p_1, p_2 двух связей O—H. Вектор p направлен по биссектрисе валентного угла между связями O—H. Если валентный угол равен 180°, как в линейной молекуле CS_2 (рис. 58), то несмотря на неравенство нулю дипольных моментов отдельных связей CS, результирующий момент молекулы CS_2 равен нулю.

Сопоставляя дипольные моменты различных многоатомных молекул, содержащих одинаковые связи (например, молекулы CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ содержат одинаковые связи C—H и C—Cl), определяют дипольные моменты отдельных связей. В табл. 9 приведены дипольные моменты важнейших связей в органических соединениях.

Таблица 9

Связь	Дипольный момент (в дебаях)	Связь	Дипольный момент (в дебаях)
C—C	0	C—J	1.80
C=C	0	C—O	1.12
C≡C	0	C—N	0.61
C—H	0.4	C=O	2.70
C—Cl	2.05	O—H	1.58
C—Br	2.04	N—H	1.66

Таблица 10

Вещество	Формула	Дипольный момент (в дебаях)	
		экспериментальный	вычисленный
Аммиак	NH_3	1.46	1.46
Анилин	$C_6H_5-NH_2$	1.53	1.53
Метиловый спирт	CH_3OH	1.67	1.67
Сероводород . .	H_2S	1.1	1.1
Дихлорэтил			
транс-	$(Cl)(H)C=C(H)(Cl)$	0	0
цис-	$(Cl)(H)C=C(Cl)(H)$	1.8	1.8
Дихлорбензол			
пара-	$Cl-C_6H_4-Cl$	0	0
мета-	$Cl-C_6H_4-Cl$	1.48	1.55
орто-	$Cl-C_6H_4-Cl$	2.27	2.68
Паранитроанилин	$H_2N-C_6H_4-NO_2$	6.2	5.2
Мочевина	$(H_2N)_2C=O$	4.56	1.6
Бромацетилен . .	$Br-C \equiv C-H$	0	1.7

В табл. 10 мы приводим дипольные моменты некоторых многоатомных молекул. В третьем столбце таблицы указаны дипольные моменты, найденные опытным путем, в четвертом столбце — дипольные моменты, вычисленные

путем сложения моментов связей по правилу параллелограмма.

Мы видим, что у многих веществ имеется хорошее совпадение вычисленных и измеренных дипольных моментов. Напротив, у других, приведенных в конце таблицы, наблюдается существенное расхождение значений этих величин. Причина его заключается в большом взаимодействии связей в молекуле, приводящем к тому, что их дипольные моменты уже не могут рассматриваться как независимые друг от друга.

Такого рода сопоставления измеренных и вычисленных дипольных моментов очень существенны не только для учения о строении молекул, но и для теоретической химии в целом. Мы видим, что дипольный момент молекулы зависит от природы связей, от их пространственного расположения и взаимодействия. Определяя дипольные моменты, мы познаем пространственное строение молекул, устанавливаем степень полярности связей, выясняем, насколько велико взаимное влияние атомов и связей. От этих факторов зависят химические свойства молекул и связей — их реакционная способность. В то же время знание дипольных моментов имеет и прямое практическое значение, так как на нем основывается применение тех или иных веществ в качестве изоляторов, диэлектриков.

Молекулярная рефракция

Ознакомившись с одной важной молекулярной величиной — дипольным моментом, обратимся к другой — поляризуемости. Мы видели, что поляризуемость определяется через молекулярную рефракцию. Существенно, что молекулярная рефракция не зависит от температуры и давления.[1] Молекулярные рефракции одного и того же вещества в различных агрегатных состояниях — в виде жидкости и газа — практически совпадают.

Как указывалось, в первом приближении можно рассматривать многоатомную молекулу как сумму химических связей, из которых она построена. Такое представ-

[1] Изменения рефракции возникают лишь при очень высоких температурах и давлениях.

ление имеет следующий физический смысл. Предполагается, что электронные облака отдельных связей независимы друг от друга, не взаимодействуют друг с другом. На языке обычных структурных химических формул это означает независимость друг от друга различных валентных штрихов. В действительности же, как это следует из учения о взаимном влиянии атомов в молекулах, развитого А. М. Бутлеровым и В. В. Марковниковым, такой абсолютной независимости нет и быть не может.

Однако взаимное влияние, взаимодействие электронных облаков различных связей, может быть большим и малым. Если оно мало, то допустимо в первом приближении рассматривать электронные облака связей как невзаимодействующие, следовательно, можно говорить о поляризуемостях и о молекулярных рефракциях отдельных связей так же, как мы говорим о дипольных моментах связей. Можно, следовательно, представить молекулярную рефракцию многоатомной молекулы в виде суммы молекулярных рефракций связей. Здесь уже нет надобности пользоваться правилом параллелограмма при сложении; будучи величинами ненаправленными (скалярными), молекулярные рефракции складываются, как простые числа.

Как и дипольные моменты связей, молекулярные рефракции, а следовательно и поляризуемость связей, можно определить, сопоставляя молекулярные рефракции различных веществ, содержащих одни и те же связи. В табл. 11 (в $см^3$) приведены молекулярные рефракции некоторых важнейших связей. Эти цифры относятся к свету с длиной волны 5890 Å (желтый свет натрия).

Таблица 11

Связи	Рефракция	Связи	Рефракция	Связи	Рефракция
C—H . . .	1.68	C—Br . . .	9.39	C≡C . . .	6.24
C—N . . .	1.57	C—J . . .	14.61	C—O . . .	1.54
C—F . . .	1.44	C—C . . .	1.30	C=O . . .	3.32
C—Cl . . .	6.51	C=C . . .	4.17	O—H . . .	1.66

При расчетах молекулярной рефракции гораздо чаще, однако, пользуются рефракциями атомов, а не рефракциями связей. Действительно, если можно представить рефракцию вещества как сумму рефракций связей, то можно ценою некоторых усложнений перейти от рефракций связей к рефракциям атомов. Так, поскольку углерод в насыщенных соединениях способен образовать 4 валентных связи C—H или C—C, то должны выполняться соотношения:

$$R_{\mathrm{C-H}} = \frac{1}{4} R_{\mathrm{C}} + R_{\mathrm{H}},$$

$$R_{\mathrm{C-C}} = \frac{1}{4} R_{\mathrm{C}} + \frac{1}{4} R_{\mathrm{C}} = \frac{1}{2} R_{\mathrm{C}}.$$

Для кратных связей при этом оказывается необходимым вводить поправки, обозначаемые для двойной связи знаком F и для тройной — знаком $\mathbb{F}$. Имеем

$$R_{\mathrm{C=C}} = \frac{1}{2} R_{\mathrm{C}} + \frac{1}{2} R_{\mathrm{C}} + F = R_{\mathrm{C}} + F,$$

$$R_{\mathrm{C\equiv C}} = \frac{3}{2} R_{\mathrm{C}} + \mathbb{F}.$$

Пользуясь рефракциями атомов, не следует забывать, что подлинный физический смысл имеют рефракции связей, так как электронное облако относится не к отдельному атому, а к связи как целому. Напротив, в случае ионных соединений можно говорить о рефракциях отдельных ионов, так как они имеют раздельные электронные оболочки.

В табл. 12 приведены значения атомных рефракций (и поправок) при различных длинах волн падающего света.[1]

---

[1] Показатель преломления и тем самым молекулярная рефракция зависят от длины световой волны. Эта зависимость связана с тем, что поляризуемость электронной оболочки различна для разных длин волн, поскольку реакция электронов атома или молекулы на электрическое поле зависит от того, с какой частотой оно колеблется. Поэтому, строго говоря, нельзя отождествлять поляризуемость в электростатическом поле с поляризуемостью в поле световой волны. Однако разница этих двух величин невелика, если вещества исследуются вдали от области спектра, в которой свет ими поглощается.

Таблица 12

Атомы и группы	R_a ($\lambda = 6583$ Å)	R_D ($\lambda = 5890$ Å)	R_γ ($\lambda = 4861$ Å)	Примечание
C . . .	2.413	2.418	2.466	
H . . .	1.092	1.100	1.122	
O . . .	2 189	2.211	2.267	В группе C=O.
O . . .	1.639	1.643	1.662	В эфирах.
F . . .	0.984	0.997	1.024	
Cl . . .	5.933	5.967	6.101	
Br . . .	8.803	8.865	9.152	
J . . .	13 757	13 900	14.521	
F . . .	1.686	1.733	1.893	
E . . .	2.328	2.398	2.538	

С помощью этих величин без труда можно вычислить молекулярную рефракцию вещества известного строения. Примеры таких расчетов приводятся ниже (табл. 13).

Таблица 13

Молекула	Структурная формула	R_D (см³)	
		вычислено	найдено
Этиловый спирт .	H_3C-CH_2-OH	12.96	12.78
Углекислота . .	O=C=O	6.84	6.71
Пропиламин . . .	$H_3C-CH_2-CH_2-NH_2$	19.48	19.43
Дихлорэтилен транс-	Cl(H)C=C(H)Cl	20.70	20.56
цис-	Cl(H)C=C(Cl)H	20.70	20.25
Бутадиен	$H_2C=CH-CH=CH_2$	22.04	23.46
Бензол	[структурная формула]	26.31	26.20
Нафталин	[структурная формула]	41.65	44.19
Антрацен	[структурная формула]	59.29	65.40

Наряду с веществами, у которых молекулярная рефракция хорошо совпадает с вычисленной суммой атомных рефракций, существуют соединения, у которых измеренная рефракция оказывается отличной от вычисленной. Расхождение между измеренной молекулярной рефракцией и вычисленной суммой рефракций атомов (или связей) объясняется большим взаимным влиянием атомов (и химических связей) друг на друга и, как мы увидим, может быть истолковано на основе идей А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова. Превышение измеренной рефракции над вычисленной называется **экзальтацией рефракции**.

В настоящее время определение молекулярной рефракции и ее расчет являются такими же общепринятыми методами в работе химика, как, например, определение точки плавления или точки кипения вещества.

Химик синтезирует новое соединение. На основании примененного способа синтеза, руководствуясь рядом теоретических соображений, он приходит к выводу, что полученное им вещество имеет ту или иную структурную формулу. При этом не всегда удается определить эту формулу однозначно — в ряде случаев приходится выбирать одну из нескольких альтернативных формул, не противоречащих исходным предпосылкам. Молекулярная рефракция здесь очень полезна. Совпадение величины рефракции, вычисленной для данной структурной формулы, с измеренной может служить веским подтверждением правильности такой формулы. Так, измерения рефракции дают очень ценный метод для определения кратных — двойных и тройных — связей в молекулах.

Практическое значение измерений молекулярной рефракции этим не ограничивается. Они дают возможность определять состав смесей различных веществ. Допустим, что мы имеем дело со смесью этилового спирта и этилового эфира, содержащей a процентов спирта и $100 - a$ процентов эфира. Речь идет не о весовых или объемных, а о молекулярных процентах, от которых легко перейти к весовым. В одном кубическом сантиметре смеси содержится $N_1 \frac{a}{100}$ молекул спирта и $N_1 \frac{100 - a}{100}$ молекул эфира (N_1 — общее число молекул в 1 $см^3$). Молекулярная рефракция смеси R равна

$$R = \frac{a}{100} R_{C_2H_5OH} + \frac{100 - a}{100} R_{(C_2H_5)_2O};$$

зная рефракцию каждого из этих веществ ($R_{C_2H_5OH}$ и $R_{(C_2H_5)_2O}$), мы легко определим a — процентное содержание спирта и эфира в смеси. Это очень простой и удобный метод анализа, отличающийся высокой точностью.

Межмолекулярное взаимодействие

Итак, электрические свойства молекул выражаются двумя важнейшими величинами — постоянным дипольным моментом и поляризуемостью.

Вследствие насыщаемости связей устойчивые молекулы обычно неспособны химически соединяться друг с другом. Из этого, однако, не следует, что между ними нет никакого взаимодействия. Молекулы и атомы притягиваются друг к другу. Если мы будем уменьшать расстояние между молекулами газа, увеличивая давление и уменьшая объем, занятый газом, и если температура не слишком высока, то при достаточно малых расстояниях силы межмолекулярного взаимодействия настолько возрастут, что газ превратится в жидкость. Потому и существуют жидкости, что имеется межмолекулярное взаимодействие. Спрашивается, какова же природа этих межмолекулярных сил, почему молекулы, обладающие насыщенными химическими связями и электрически нейтральные, способны взаимодействовать друг с другом?

Как показали Дебай, Кезом и Лондон, за существование этих сил ответственны в основном дипольный момент и поляризуемость молекулы.

Представим себе плотно упакованные молекулы, обладающие дипольным моментом, скажем, молекулы HCl; они должны располагаться по отношению друг к другу не беспорядочно, а вполне определенным образом. Диполи разных молекул стремятся установиться либо антипараллельно, либо „в хвост“ друг другу (рис. 63), так как при таком расположении положительный конец одного диполя оказывается ближе всего к отрицательному другого, а разноименные заряды притягиваются. Значит,

диполи притягиваются друг к другу. Этому взаимному притяжению диполей, их взаимной ориентации противодействует тепловое движение молекул: чем выше температура, тем меньше диполь — дипольное или, как говорят, ориентационное межмолекулярное взаимодействие. В то же время оно тем сильнее, чем больше дипольный момент и слабее, когда больше расстояние между молекулами.

Ориентационное взаимодействие — не единственный вид межмолекулярных сил. Каждая полярная молекула, кроме дипольного момента, обладает еще и поляризуемостью. Под действием сил, исходящих из разведенных на некоторое расстояние положительного и отрицательного зарядов дипольной молекулы, электронные оболочки




Рис. 63. Ориентационное взаимодействие.



Рис. 64. Индукционное взаимодействие. (Пунктиром показаны индуцированные диполи).

соседних молекул смещаются, в них индуцируются дипольные моменты. Индуцированный диполь одной молекулы притягивается к постоянному диполю другой (рис. 64). Такое индукционное взаимодействие молекул уже не зависит от температуры и является тем более сильным, чем больше величины дипольного момента и поляризуемости и чем меньше межмолекулярное расстояние.

Все это сравнительно просто и понятно. Спрашивается, однако, как быть с неполярными веществами? Их молекулы лишены дипольного момента и, следовательно, неспособны ни к ориентационному, ни к индукционному взаимодействию. Тем не менее они несомненно взаимодействуют друг с другом, так как могут находиться в жидком и твердом состояниях. В чем же здесь дело?

Ответить на этот вопрос было не так-то просто. Только после создания квантовой механики удалось построить приближенную теорию межмолекулярного взаимодействия бездипольных молекул и атомов (Лондон). Исход-

ное положение этой теории можно наглядно пояснить следующим образом.

Электроны в атомах и молекулах находятся в состоянии непрерывного движения, не прекращающегося и при температуре абсолютного нуля. Поэтому хотя в среднем дипольный момент неполярной частицы (например атома аргона или молекулы кислорода O_2) равен нулю, в отдельное мгновение он отличен от нуля, и поэтому возможно взаимодействие бездипольных молекул. Это взаимодействие принято называть *дисперсионным*. Оно тем сильнее, чем больше поляризуемость молекул и чем меньше расстояние между ними.

Межмолекулярное взаимодействие является гораздо более слабым, чем внутримолекулярное, т. е. чем химическая связь. О величине энергии межмолекулярных сил можно получить представление исходя из *теплот испарения жидкостей*. Молекула переходит из жидкости в пар, разрывая межмолекулярные связи со своими соседями. Для того чтобы извлечь ее из жидкости, нужно затратить энергию, равную энергии межмолекулярных сил. Рассмотрим два примера.

Теплота испарения бензола C_6H_6 равна 8.10 ккал./моль. Эта величина представляет собой энергию дисперсионного взаимодействия, так как молекулы бензола лишены дипольного момента и поэтому неспособны к образованию ориентационных и индукционных межмолекулярных связей. В случае хлористого водорода HCl действуют все три вида сил. Однако теплота испарения в этом случае более низкая — она равна 3.60 ккал./моль. Расчет показывает, что обычно для межмолекулярного взаимодействия наиболее существенны дисперсионные силы. Исключение составляют вещества, молекулы которых обладают большим дипольным моментом. Индукционные силы всегда наиболее слабые.

Из сказанного видно, что энергия междумолекулярного взаимодействия в десятки раз меньше энергии химических связей. Вспомним, что энергия связи, например в молекуле водорода, равна 108.4 ккал./моль.

Изучение межмолекулярного взаимодействия имеет большое значение для исследования свойств и структуры жидкостей и молекулярных кристаллов. Многие физические явления, находящие важные применения в технике,

определяются в конечном счете межмолекулярными силами. Известно, например, что поверхности твердых тел способны поглощать газы и жидкости. Это так называемое явление адсорбции, сущность которого состоит в том, что молекулы газа сцепляются с атомами, находящимися на поверхности твердого тела, силами межмолекулярного взаимодействия. Силы адсорбции — межмолекулярные силы. На явлении адсорбции основаны весьма важные процессы, из которых назовем очистку воздуха от вредных газов и химический катализ.

В первом противогазе, созданном Н. Д. Зелинским во время войны 1914—1918 гг., воздух для дыхания должен был проходить через слой особым образом приготовленного угля, способного поглощать (вследствие адсорбции) большие количества вредных газов. В химической промышленности широко применяются каталитические процессы. Благодаря присутствию катализатора (некоторого твердого тела, на поверхности которого адсорбируются молекулы реагирующих газов) скорость реакции может быть сильно увеличена, и химические процессы, не протекающие в его отсутствие, могут дать большой выход нужного продукта. В заключение следует еще раз отметить, что помимо дисперсионных, ориентационных и поляризационных сил межмолекулярное взаимодействие может иметь своим источником уже упоминавшееся донорно-акцепторное взаимодействие, а также водородную связь (см. стр. 108).

Анизотропия молекул

Оптические свойства вещества — поведение молекул в электрическом поле световых волн — определяются, как мы видели, способностью электронов молекулы смещаться под действием этого поля. Эта способность количественно выражается поляризуемостью молекулы. Мы видели, что показатель преломления вещества непосредственно зависит от поляризуемости α.

В отличие от атомов, электронная оболочка которых имеет шаровидную форму, молекулы в большинстве случаев обладают электронными оболочками с неодинаковой протяженностью в разных направлениях. Молекула водорода (см. рис. 22) имеет „длину“, бо́льшую, чем

„ширину“, — ее электронная оболочка вытянута вдоль линии связи. В еще большей мере это относится к линейным палочкообразным молекулам CO_2 и CS_2. Молекула бензола плоская, протяженность ее электронного облака в плоскости кольца больше, чем в перпендикулярном к этой плоскости направлении (рис. 65). Вообще любая молекула является трехмерным пространственным образованием, поэтому можно говорить о ее „длине“, „ширине“ и „высоте“. Так как протяженность электронной оболочки большинства молекул разнится в трех направлениях, различны и свойства молекулы по этим направлениям. Неодинаковость свойств какого-либо тела по разным направлениям называется в физике *анизотропией* и само тело называется *анизотропным*. Напротив, если свойства тела по всем направлениям одинаковы, оно называется *изотропным*. Очевидно, что газы и жидкости — изотропные тела, но кристаллы всегда анизотропны.[1]

Выше уже говорилось о структуре графита (см. рис. 39). Ясно, что такой кристалл легче расколоть вдоль плоскостей „бензольных паркетов“, чем поперек, так как при этом приходится разрушать менее прочные связи.

Вследствие неодинаковой протяженности электронного облака молекулы по разным направлениям неодинакова и поляризуемость молекулы по этим направлениям. В отличие от атомов молекулы в большинстве своем обладают *анизотропной поляризуемостью*. Так, например, поляризуемость двухатомной молекулы вдоль линии связи, как правило, больше, чем поляризуемость в поперечном направлении. Следует характеризовать смещаемость электронной оболочки молекулы не одной величиной α, а тремя величинами — α_1, α_2, α_3, выражающими поляризуемость молекулы в трех основных взаимно перпендикулярных направлениях. Так, поляризуемость молекулы H_2 вдоль линии связи $\alpha_1 = 9.62 \cdot 10^{-25}$ см^3, поляризуемость в поперечных направлениях $\alpha_2 = \alpha_3 = 6.39 \cdot 10^{-25}$ см^3 (рис. 66). У бензола $\alpha_1 = 63.5 \cdot 10^{-25}$ см^3, $\alpha_2 = \alpha_3 = 123.1 \cdot 10^{-25}$ см^3. Только молекулы, имеющие

---

[1] Поликристаллические твердые тела, состоящие из большого числа беспорядочно расположенных анизотропных кристалликов, как целое изотропны.

строение тетраэдра (CCl_4, CH_4 и др.) и октаэдра (SF_6, ион $PtCl_6^{--}$ и др.), обладают изотропной поляризуемостью; у этих молекул $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$.

Современная физика располагает рядом способов определения анизотропной поляризуемости молекул. Важнейший из них основывается на так называемом явлении Керра. Жидкость или газ, помещенные в электростатическое поле, например между пластинами конденсатора, приобретают до некоторой степени оптические свойства кристаллического твердого тела. Жидкости и газы в этих условиях становятся двоякопреломляющими.[1] Луч света, проходящий вдоль конденсатора, с направлением колеба-

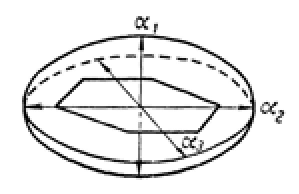


Рис. 65. Анизотропная поляризуемость бензола.



Рис. 66. Анизотропная поляризуемость молекулы H_2.

ний световой волны, совпадающим с направлением электрического поля в конденсаторе, преломляется иначе, чем такой же луч света с направлением колебаний, перпендикулярным к направлению электрического поля (рис. 67).

Это происходит потому, что анизотропно поляризующиеся молекулы стремятся установиться в электрическом поле так, чтобы направление их наибольшей поляризуемости совпадало с направлением поля. Поэтому поляризуемость жидкости или газа в направлении поля делается больше, чем в перпендикулярном направлении, жидкость или газ становятся анизотропными. Двойное лучепреломление, возникающее благодаря этой анизотропии, непосредственно зависит от анизотропии поляризуемости отдельных молекул, т. е. от разностей $\alpha_1 - \alpha_2$, $\alpha_2 - \alpha_3$, $\alpha_3 - \alpha_1$.

[1] Это относится ко всем жидкостям и газам, состоящим из молекул с анизотропной поляризуемостью.

Измерение электрического двойного лучепреломления дает возможность экспериментально установить значения α_1, α_2, α_3. Значения анизотропных поляризуемостей можно определить так же, изучая состояние поляризации света, рассеянного газом или жидкостью.

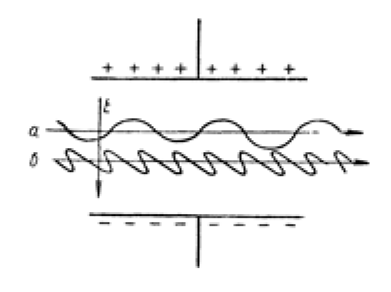


Рис. 67. Лучи света в электрическом поле.

а — направление колебаний в плоскости поля, б — направление колебаний перпендикулярно полю.

Что касается обычного преломления света в жидкости и газе, характеризуемого молекулярной рефракцией, то в нем мы встречаемся с усредненными свойствами молекул. Величина α, фигурировавшая в наших формулах, представляет собой просто среднее арифметическое из трех значений анизотропной поляризуемости молекулы

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}.$$

Оптическая активность молекул

В заключение этой главы, посвященной электрическим и оптическим свойствам молекул, следует еще остановиться на одном весьма важном оптическом явлении — на способности ряда веществ вращать плоскость поляризации проходящего света. Эта способность называется иначе оптической активностью.

Электрическое поле световой волны колеблется в направлении, перпендикулярном лучу света. В обычном, естественном свете это направление непрерывно меняется. На рис. 68 показана проекция колебаний световой волны на плоскость, перпендикулярную к лучу света в случае естественного луча. Направление этой проекции все время меняется. Однако, если отразить естественный свет от стеклянной пластинки под определенным углом или пропустить его через кристалл исландского шпата, или, что лучше всего, через специальный светофильтр, именуемый поляроидом, то мы получим поляризован-

ный свет. В поляризованном луче колебания световой волны происходят все время в одной и той же плоскости. Перпендикулярная к ней плоскость называется плоскостью поляризации. На рис. 69 показан вид световой волны, колебания в которой происходят в вертикальной плоскости,

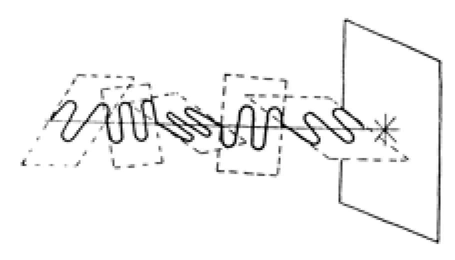


Рис. 68. Естественный свет.

и проекция этих колебаний на плоскость, перпендикулярную к лучу. Человеческий глаз не отличает поляризованный свет от неполяризованного, однако это отличие может быть без труда установлено с помощью несложных оптических приспособлений.

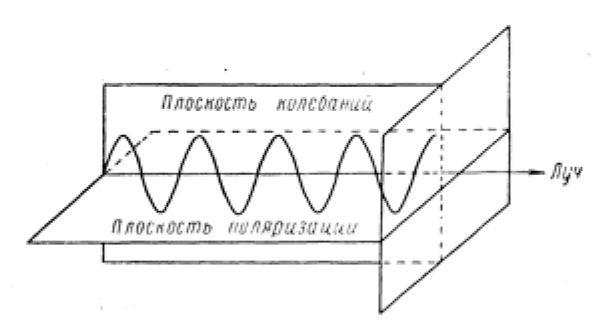


Рис. 69. Поляризованный свет.

Оказывается, что плоскость поляризации в таком луче меняет свое направление при прохождении поляризованного света через некоторые вещества. Пропустим, например, поляризованный луч через трубку с раствором сахара в воде (рис. 70). Если до вхождения в раствор плоскость колебаний световой волны была направлена определенным образом (например совпадала с плоскостью чертежа), то у луча, вышедшего из раствора, эта

плоскость оказывается повернутой на некоторый угол, тем больший, чем толще слой раствора и чем выше концентрация сахара.

Способностью вращать плоскость поляризации световой волны обладают далеко не все вещества. Различные оптически активные вещества вращают плоскость поляризации на разные углы, как в правую, так и в левую сторону (соответственно по или против часовой стрелки, если смотреть навстречу световому лучу). Оптическая активность вещества, свойственное ему вращение плоскости поляризации,[1] целиком определяется строе-

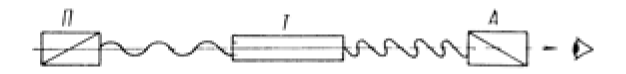


Рис. 70. Схема поляриметра.

П — поляризатор, *А* — анализатор (поляроиды), *Т* — трубка с активным веществом.

нием молекул. Оптическая активность — одно из интереснейших явлений, изучение которого чрезвычайно существенно для химии и биологии. Достаточно сказать, что именно в связи с этим явлением впервые удалось показать, что молекулы имеют пространственное строение, чем были заложены основы стереохимии.

В 1848 г. великий французский ученый Пастер занялся исследованием винной кислоты, которая иногда оседает в виде небольших бесцветных и прозрачных кристаллов в бочках с вином. Пастер обнаружил, что растворы винной кислоты вращают плоскость поляризации света. При этом оказалось, что в одних случаях кристаллы дают раствор, вращающий плоскость поляризации вправо, в других — влево. При внимательном рассмотрении под лупой обнаружилось, что право- и левовращающие кристаллы винной кислоты очень сходны, но относятся друг к другу, как зеркальные отражения, как правая

---

[1] Удельной оптической активностью вещества называется угол вращения, выраженный в градусах на 1 дм пути луча в веществе, деленный на плотность вещества или его концентрацию в растворе

$$[\vartheta] = \frac{\vartheta^\circ}{\rho} \frac{\text{град.}}{\text{дм}} \frac{\text{см}^3}{\text{г}}.$$

и левая рука. Кристаллы кварца также существуют в правой и левой форме (рис. 71). Это открытие показало, что способность вращать плоскость поляризации непосредственно связана со строением вещества — в данном случае с кристаллическим строением. В дальнейшем выяснилось, что оптически деятельные вещества всегда могут существовать в двух формах — правовращающей и левовращающей — и эти формы во всем подобны, за исключением того, что относятся друг к другу, как зеркальные изображения.

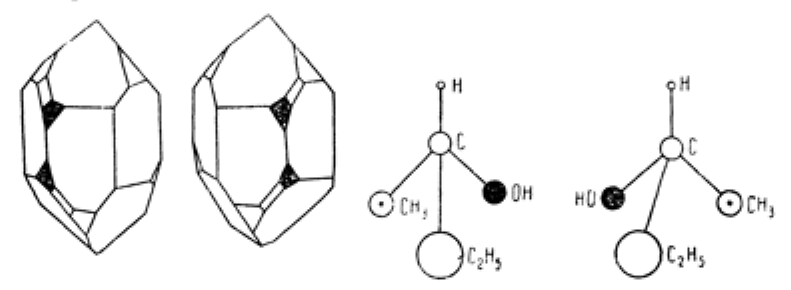


Рис. 71. Кристаллы кварца.
а — левый, *б* — правый.

Рис. 72. Оптические антиподы вторичного бутилового спирта.

Рассмотрим одно из простейших оптически активных веществ — вторичный бутиловый спирт

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HO{-}C{-}H \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

Для того чтобы представить себе правую и левую форму этого вещества, необходимо принять, что его молекула имеет не плоское, а пространственное строение. Только при этом условии правая и левая формы молекулы вторичного бутилового спирта не совпадут друг с другом (рис. 72). Такие формы принято называть оптическими изомерами или стереоизомерами, зеркальными или оптическими антиподами. Легко видеть, что никакими поворотами молекулы в пространстве нельзя превратить правый антипод в левый.

Именно открытие оптической изомерии легло в основу учения о пространственном строении молекул, вошедшего составной частью в теорию химического строения.

Далеко не каждое вещество может быть получено в виде оптических изомеров. Заменим в молекуле вторичного бутилового спирта этильную группу C_2H_5 на метильную CH_3. Получим вторичный пропиловый спирт

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
HO-C-H \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Попытаемся изобразить его оптические антиподы, исходя из тетраэдрического расположения валентных связей центрального атома C (рис. 72). Легко убедиться, что истинных антиподов в этом случае нет — достаточно повернуть нарисованный нами левый антипод, как целое, чтобы он совпал с правым.

Для того чтобы какое-нибудь тело могло существовать в виде двух зеркальных форм, необходимо, чтобы его правая сторона отличалась от левой. Это возможно только для неплоских образований, при условии, что они лишены плоскости и центра симметрии (см. стр. 126). Поэтому молекула оптически деятельного вещества должна состоять не менее чем из четырех атомов — через три точки всегда можно провести плоскость. Благодаря тетраэдрическому расположению связей в молекулах насыщенных нециклических соединений углерода оптическая изомерия возможна только у таких веществ, в молекулах которых содержится так называемый асимметричный атом углерода, т. е. такой атом, все четыре валентности которого связаны с четырьмя различными группами. Этому условию удовлетворяет молекула вторичного бутилового спирта. Напротив, в молекуле вторичного пропилового спирта асимметричного атома углерода нет. Плоскость, проведенная через центральный атом C и группы OH и H, является поэтому плоскостью симметрии молекулы (рис. 73), и оптическая изомерия невозможна.

Как же разделить вещество на оптические антиподы?

Допустим, что мы синтезируем вторичный бутиловый спирт в лаборатории из исходных оптически недеятельных веществ.

Оптические антиподы совершенно сходны друг с другом в отношении своего химического поведения; их различие выражается именно во вращении плоскости поляризации в разные стороны. Поэтому при химической реакции образование правых и левых форм является равновероятным, и лабораторный синтез вторичного бутилового спирта приводит к возникновению смеси молекул, состоящей из 50% правых и 50% левых антиподов. Естественно, что благодаря взаимной компенсации оптической деятельности такая смесь не будет вращать плоскость поляризации света.

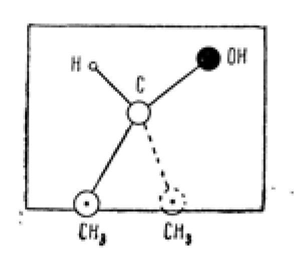


Рис. 73. Пространственное строение вторичного пропилового спирта.

Как же выделить из этой смеси правую и левую формы, вращающие плоскость поляризации?

Очевидно, для этого нужно вмешательство вещества, по-разному реагирующего на правую и левую формы. Если бы мы располагали химическим соединением, уже представляющим собой чистый правый или левый антипод, способным соединяться со вторичным бутиловым спиртом, то разделение смеси было бы возможно. Обозначим смесь, содержащую 50% правого и 50% левого спирта, буквами *п*, *л* и чистый, скажем, правый антипод реагента буквой *П*. Тогда реакция запишется в форме

$$п, л + П \rightarrow пП + лП,$$

где *пП* и *лП* — вещества, получавшиеся при соединении правого и левого спирта с реагентом. Вещества *пП* и *лП* уже не являются зеркальными антиподами друг друга (такими антиподами явились бы *пП* и *лЛ* или *пЛ* и *лП*), и отличаются более радикально — и химическими, и физическими свойствами. В частности, вещества *пП* и *лП* могут быть разделены перекристаллизацией благодаря своей различной растворимости. В заключение остается

расщепить *пП* и *лП* на исходные вещества, и чистые антиподы *п* и *л* получены.

Спрашивается, откуда взять чистый антипод *П*, если в лабораторном синтезе всегда получаются смеси *п*, *л* или *П*, *Л*?

Источником чистых антиподов являются прежде всего растительные и животные организмы. Все наиболее существенные для жизненных процессов вещества — белки и углеводы — представлены в организмах, как правило, чистыми антиподами.

Живой организм очень чувствителен к оптической изомерии. Существуют соединения, одни антиподы которых ядовиты для некоторых живых существ, а другие безвредны. Правая аспаргиновая кислота — сладкая, левая — безвкусная. В процессах брожения бактерии преимущественно перерабатывают один антипод в смеси, не трогая другого. До сих пор неясен важный вопрос о причинах такой избирательности организмов, о причинах разделения антиподов в живой природе. Много интересных данных по этому вопросу читатель найдет в монографии советского биолога Г. Ф. Гаузе „Асимметрия протоплазмы".

В то же время чистые антиподы широко распространены и в неживой природе — среди минералов (кварц, кальцит, слюда и др.). В лабораторных условиях осуществлено разделение антиподов и другими способами, в частности с помощью фотохимических реакций, протекающих под действием света, поляризованного по кругу, каталитических реакций на минералах, являющихся чистыми антиподами, а также с помощью адсорбции на таких веществах. Во всех случаях необходимо взаимодействие с асимметричным агентом.

Почему же чистый антипод вращает плоскость поляризации световой волны?

Мы не имеем возможности ответить здесь на этот вопрос подробно — теория оптической активности очень сложна. В общих чертах дело сводится к тому, что фаза световой волны, попадающей в разные части молекулы, неодинакова.

Колебания электронов, возбужденные световой волной в отдельных частях асимметричной молекулы, создают новые световые волны, интерферирующие друг

с другом. В результате этой интерференции и происходит поворот плоскости поляризации. Метод изучения оптической активности может быть назван „внутримолекулярной интерферометрией“. Угол вращения зависит от расстояния между отдельными группами атомов в молекуле и от их поляризуемостей. Оптическая активность является прямым выражением строения молекулы.

Замечательный русский химик Л. А. Чугаев провел детальные и глубокие исследования, позволившие сформулировать ряд правил, устанавливающих связь между строением молекулы и величиной вращения. Все последующее развитие теории оптической активности в значительной мере основано на этих работах Л. А. Чугаева. В настоящее время предложена теория, позволяющая в ряде случаев вычислять оптическую активность вещества, если известно строение его молекул — межатомные расстояния и анизотропные поляризуемости групп атомов и связей, входящих в состав молекул.

Исследования оптической активности представляют очень большой интерес для химии. Оптическая активность очень чувствительна к любым изменениям строения молекулы и ярко отражает природу химических связей в молекуле. К сожалению, однако, до сих пор это явление недостаточно изучено.

Наконец, оптическая активность имеет и прямое практическое значение: так, в сахарном производстве концентрация сахара в растворах определяется по углу вращения плоскости поляризации.

Очень интересны исследования оптической деятельности нефти. Наличие в тяжелых нефтяных погонах оптически деятельных веществ служит одним из доказательств происхождения нефти из останков животных и растительных организмов, и оптическая активность нефти является до некоторой степени показателем ее возраста.

Глава VII

СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Введение

Изучение взаимодействия вещества со светом дает особенно ценные сведения о строении атомов, молекул, жидкостей и кристаллов. В предыдущей главе было рассказано о некоторых оптических свойствах молекул, с помощью которых удается исследовать их строение. Еще более важные данные мы получаем при изучении спектров молекул.

Спектры свободных атомов состоят из отдельных линий (см. стр. 69). Как указывалось выше, длины волн, отвечающие этим линиям, характеризуют переходы между энергетическими состояниями электронов в атоме. Излучение или поглощение света атомом означает изменение содержащегося в нем запаса энергии электронов. Атом может отдавать или приобретать энергию только строго определенными порциями — квантами. Этим порциям соответствуют спектральные линии определенной длины волны определенной частоты. В этом смысле атом подобен радиостанции, которая ведет трансляцию только на определенных длинах волн. И подобно тому, как, изучая набор длин волн и интенсивности в излучении радиостанции, можно составить представление о ее мощности и внутреннем устройстве, так, изучая спектр атома, мы изучаем его строение и свойства.

Все сказанное в равной мере относится и к молекулам.

Молекулы имеют более сложные спектры, чем свободные атомы. Спектры молекул состоят не из узких линий, а из полос, часто обладающих весьма сложной структурой. Методы получения молекулярных спектров также отличны от методов получения спектров атомных. Последние обычно получаются при возбуждении свечения атомов нагреванием или в электрическом разряде, например в газосветных лампах. Поэтому атомные спектры обычно наблюдаются как спектры испускания. Такой способ непригоден для большинства сложных молекул, так как при электрическом возбуждении или нагре-

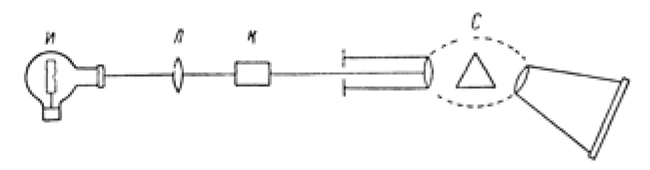


Рис. 74. Схема установки для наблюдения спектра поглощения.

И — источник сплошного спектра, *Л* — линза, *К* — кювета с веществом, *С* — спектрограф.

вании они большей частью разлагаются. В этих случаях обычно изучаются спектры поглощения. Луч света, обладающего сплошным спектром (например солнечный свет, свет угольной дуги), пропускают через слой исследуемого вещества; при этом на фоне сплошного спектра источника излучения наблюдаются темные линии и полосы, характерные для молекул, поглощающих свет.

На рис. 74 показана примерная схема установки для получения спектров поглощения; рис. 75 воспроизводит фотографию ультрафиолетового спектра поглощения бензола. Бесцветные вещества (к которым относится и бензол) характеризуются полосами поглощения, лежащими в не видимых глазом ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра; окрашенные вещества обладают, кроме того, полосами поглощения в видимой области. Именно поглощение света является причиной окраски тех или иных химических соединений. Так, вещество, поглощающее зеленый свет, окрашено в дополнительный красный; вещество, поглощающее фиолетовый свет, окрашено в желтый, и т. д.

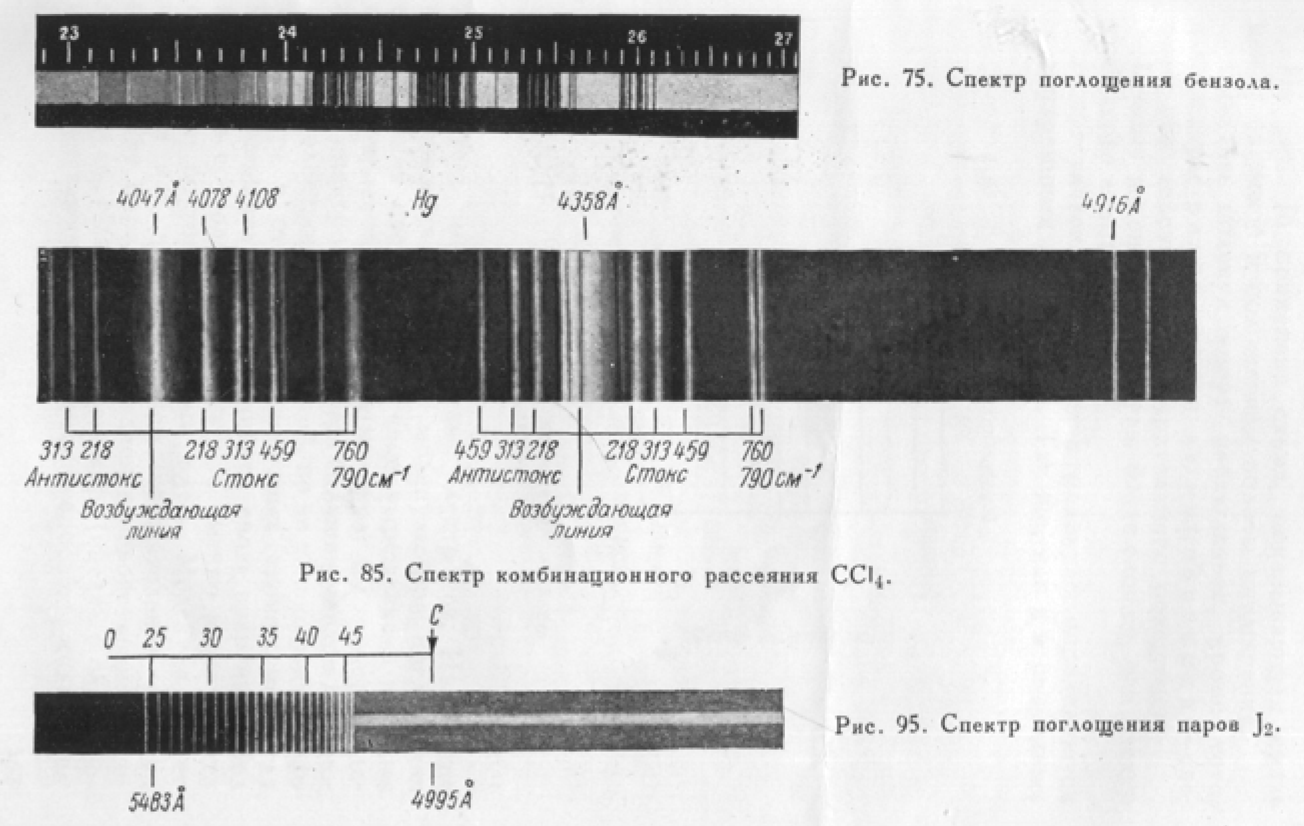


Рис. 75. Спектр поглощения бензола.

Рис. 85. Спектр комбинационного рассеяния CCl_4.

Рис. 95. Спектр поглощения паров J_2.

На рис. 76 приведена схема, показывающая связь между окраской и положением полосы поглощения.

Спектры молекул могут наблюдаться, кроме того, как спектры **рассеяния** и **люминесценции** — свечения под действием предварительного освещения.

Почему же спектр молекулы более сложен, чем спектр свободного атома?

Энергетические переходы в молекуле определяются ее внутренними движениями. Так же, как и в свободных

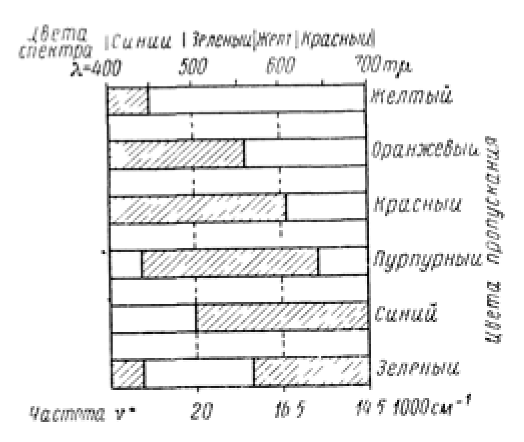


Рис. 76. Окраска и положение полосы поглощения.

атомах, здесь имеется движение электронов. Изменение энергии внешних электронов молекулы при поглощении и испускании света находит свое выражение в видимых и ультрафиолетовых спектрах молекул. Сложность молекулярных спектров определяется большим числом и разнообразием электронных состояний, но не только этим. Дело в том, что в отличие от свободных атомов молекула может уменьшать или увеличивать свою энергию и без изменения состояния электронов, а именно в результате изменения состояния атомных ядер. Молекула может вращаться как целое, причем вращательная энергия приобретает определенные значения, свойственные данной молекуле. Наконец, атомные ядра (вместе с окружающими их внутренними электронами) способны колебаться

около положения равновесия. Спектры колебаний и вращений попадают в длинноволновую (инфракрасную) область и даже в область радиочастот. Взаимодействие электронных и ядерных (колебательных и вращательных) движений создает сложную структуру полосатого спектра в коротковолновой (видимой и ультрафиолетовой) области.

Таким образом, молекулярные спектры служат выражением трех видов движений: электронного, колебательного движения атомов в молекуле и вращательного движения молекулы как целого. Изучая молекулярные спектры, мы познаем все эти три вида. Знание их природы очень существенно для понимания строения и свойств молекулы, природы и свойств химических связей. Изучение электронных спектров молекул дает возможность определить состояние электронов в молекуле, их энергию и распределение электронной плотности. В некоторых случаях по спектрам можно определять и энергии химических связей.

Исследуя колебательные спектры молекул, можно установить пространственное строение молекул и охарактеризовать природу химических связей. Наконец, вращательные спектры позволяют определить размеры молекул, т. е. межатомные расстояния.

Советской науке принадлежат крупные достижения в области молекулярной спектроскопии. Усилия ряда советских ученых привели к открытию важнейших явлений, так или иначе связанных со спектрами молекул. Советские физики разработали существенные разделы теории молекулярных спектров и пути их практического применения в различных областях техники.

Прежде всего мы расскажем о комбинационном рассеянии света — замечательном методе получения колебательных спектров молекул, открытом советскими учеными.

Комбинационное рассеяние света

Наряду с поглощением и испусканием молекулы способны рассеивать свет. С рассеянием света знаком каждый. Солнечные лучи, хорошо видимые сбоку в пыльном воздухе комнаты, представляют собой результат рассеяния света пылинками. Голубой цвет ясного неба объяс-

няется рассеянием солнечного света молекулами газов, находящихся в атмосфере. Если бы атмосферы не было, солнечный свет распространялся бы только в прямом направлении, соединяющем глаз наблюдателя с Солнцем, и мы видели бы сверкающее Солнце и звезды на черном ночном небе. Нечто похожее наблюдается при подъеме в верхние слои атмосферы. По мере разрежения воздуха рассеяние ослабевает и небосвод приобретает все более темную окраску. Физики, поднимавшиеся в стратосферу, видели дневное небо фиолетового цвета с очень яркими солнцем и звездами.

Итак, с рассеянием света мы встречаемся, когда наблюдаем освещенное тело — газ, жидкость или кристалл сбоку, например под прямым углом к направлению падающего света (рис. 77). Если рассеивающее вещество не содержит никаких пылинок или неоднородностей, как, например, хорошо перегнанная жидкость, то рассеянный свет очень слаб. Он отличается по своим свойствам от света, проходящего через вещество. В этом легко убедиться, посмотрев на табачный дым, который имеет в проходящем белом свете коричневатую окраску, а при наблюдении сбоку — голубоватую. Детальное изучение свойств света, рассеянного чистым, лишенным пылинок и неоднородностей веществом, привело к далеко идущим выводам.

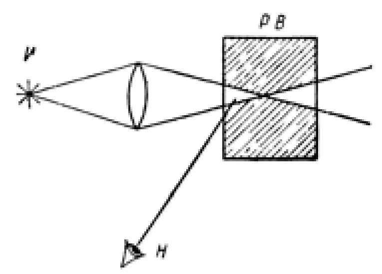


Рис 77 Наблюдение рассеянного света.
И — источник света, *Р. В* — рассеивающее вещество, *Н* — наблюдатель.

В 1928 г. в Физическом институте Московского Государственного Университета было сделано крупнейшее открытие нашего века в области оптики. Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг в течение ряда лет занимались изучением рассеяния света в кристаллах. Опыты эти очень сложны — трудно подобрать достаточно большой и чистый кристалл, в котором слабый рассеянный свет не маскировался бы ярким блеском случайного отражения на каких-нибудь внутренних неоднородностях и изломах. Исследовать рассеяние света в чистом кристалле

также трудно, так как оно очень слабое, и чтобы зафиксировать его на фотопластинке, нужны долгие часы экспозиции. Тем не менее эти трудности были преодолены. Ученым удалось впервые получить четкий спектр света,

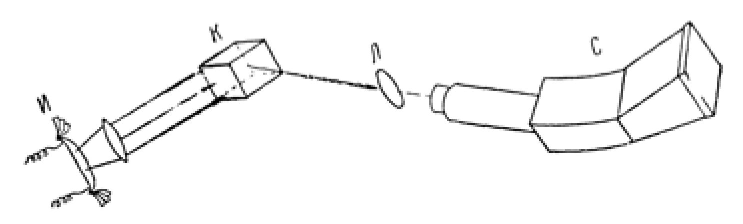


Рис. 78. Схема опыта Л. И. Мандельштама и Г. С. Ландсберга.

И — источник света (ртутная лампа), *К* — кристалл кварца, *Л* — линза, *С* — спектрограф.

рассеянного кристаллом кварца после многочасовой съемки на светосильном спектрографе. Источником света служила ртутная лампа. Схема опыта Мандельштама—Ландсберга представлена на рис. 78.

Полученный результат оказался исключительно интересным. В спектре рассеянного света наряду с линиями, присущими спектру ртутной лампы, обнаружился ряд новых линий, никем и никогда ранее не наблюдавшихся (см. схему рис. 79). Одновременно и независимо это же явление было открыто в далекой Индии физиком Раманом, изучавшим спектр света ртутной лампы, рассеянного жидким бензолом.

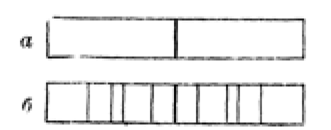


Рис. 79. Схема спектра падающего (*а*) и рассеянного (*б*) света.

Новое явление — наличие дополнительных спектральных линий в спектре света, рассеянного веществом, — получило название к о м б и н а ц и о́ н н о г о р а с с е я н и я с в е т а.

В чем же сущность комбинационного рассеяния света, чем объясняется появление новых линий в спектре?

Рассмотрим взаимодействие кванта света, излучаемого источником, с рассеивающей молекулой. Процесс этот может быть трояким. Во-первых, квант и молекула могут

повести себя как бильярдные шары, которые соударяются упруго и разлетаются, не изменив своей энергии, а только изменив направление движения. Квант, рассеянный молекулой без изменения энергии, даст в спектре линию с прежней частотой. Однако кроме упругих соударений, возможны и неупругие, при которых квант отдает часть своей энергии молекуле и рассеивается с уменьшенной частотой.[1]

Наконец, возможны и „сверхупругие“ соударения, когда квант отбирает часть энергии от молекулы и рассеивается с увеличенной частотой. Все эти три случая взаимодействия кванта света с молекулой представлены схематически на рис. 80. Рассеяние кванта света с изме-

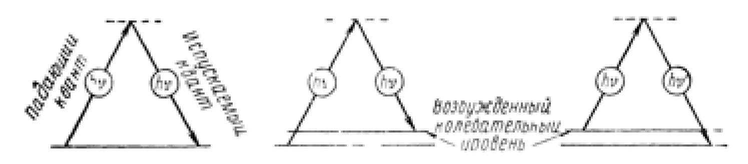


Рис. 80. Схема взаимодействия молекулы с квантом.

нением его частоты и представляет собой комбинационное рассеяние.

Спрашивается куда девается часть энергии кванта при неупругом соударении и откуда берется дополнительная энергия при сверхупругом?

Как мы уже говорили, атомы (атомные ядра) в молекуле способны колебаться около положения равновесия. Выше, на стр. 83, мы изобразили энергетические соотношения в химической связи моделью шарика, катающегося по потенциальной кривой (рис. 18). Очевидно, что если вывести шарик из положения равновесия r_0, его энергия увеличится и он будет стремиться вернуться обратно. Такой шарик, если он движется без трения, будет колебаться в ямке взад и вперед (рис. 81). В нашей модели колебание шарика означает периодическое изменение межатомного расстояния. В двухатомной молекуле, например H_2, два атома соединены друг с другом силой химической связи. Эта сила и заставляет атомы

---

[1] Напомним, что энергия светового кванта пропорциональна частоте световой волны $\varepsilon = h\nu$ (см. стр. 58).

вернуться назад, если они отойдут от положения равновесия. В этом смысле сила связи ведет себя подобно пружине, которая стремится сжаться при растяжении и растянуться при сжатии (рис. 82). Частота колебаний молекулы будет тем больше, чем сильнее пружина, т. е. чем прочнее химическая связь.

Теперь мы можем ответить на поставленный вопрос: при неупругом соударении разность энергии упавшего на молекулу и рассеянного кванта переходит в энергию колебаний атомов в молекуле, а при сверхупругом соударении осуществляется обратный процесс — колеблющиеся атомы отдают свою энергию кванту. Так как энергия



Рис. 81. Колебание шарика в потенциальной яме

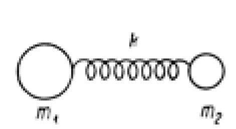


Рис. 82. Модель двухатомной молекулы.

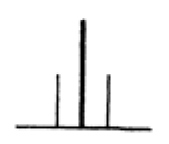


Рис. 83. Спектр модулированного колебания.

кванта пропорциональна его частоте, то разность частот первоначального и рассеянного квантов просто равна собственной частоте колебания атомов в молекуле.

Комбинационному рассеянию можно дать и другое объяснение, не пользуясь квантовыми представлениями. Теория показывает, что в действительности одно объяснение вытекает из другого. Молекула состоит из тяжелых ядер и электронной оболочки. Световая волна — переменное электромагнитное поле — вызывает колебания электронов; будучи предоставлены самим себе, они начинают колебаться в такт с колебаниями возбуждающей световой волны. В этом случае они сами испускают световую волну с той же частотой колебаний, что и возбуждающая волна. Если бы дело обстояло только таким образом, то спектры падающего и рассеянного света не отличались бы друг от друга. Но в действительности картина несколько иная.

Атомные ядра сами не находятся в покое, а колеблются тем сильнее, чем выше температура. Электронное облако, окружающее эти ядра, следует за их колебаниями и пульсирует в такт с ними. Световая волна взаимодействует с пульсирующей электронной оболочкой. В результате происходит явление, хорошо известное в радиотехнике под названием модуляции — амплитуда высокочастотных колебаний световой волны периодически изменяется в такт с гораздо более медленными колебаниями ядер. Подобно тому, как высокочастотные колебания, на которых ведется радиопередача, модулируются гораздо более медленными звуковыми колебаниями телефонной мем-

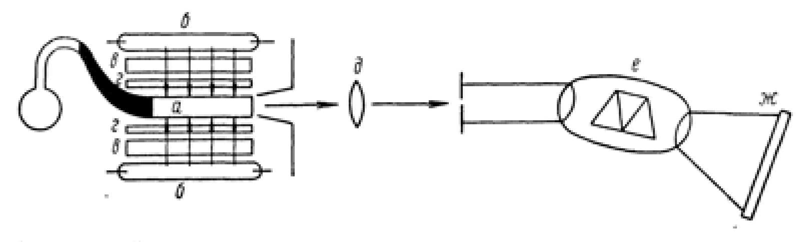


Рис. 84. Схема установки для получения спектров комбинационного рассеяния.

а — сосуд с веществом, *б* — ртутные лампы, *в* — рубашка с проточной водой для охлаждения, *г* — светофильтр, *д* — конденсатор, *е* — спектрограф, *ж* — фотопластинка.

браны, колебания световой волны модулируются собственными колебаниями электронной оболочки — колебаниями атомов в молекуле. Если мы разложим результирующее световое излучение в спектр, то наряду с линией, обладающей основной „несущей" частотой, мы увидим линии, смещенные в обе стороны от нее (рис. 83).

Смысл термина „комбинационное рассеяние" заключается в том, что в этом явлении обычный процесс рассеяния комбинируется с внутренними движениями, т. е. с колебаниями атомов в молекуле. Интенсивность комбинационных линий тем выше, чем сильнее взаимодействует электронная оболочка молекулы со световой волной и чем сильнее она пульсирует под действием колебаний ядер. Иными словами, комбинационное рассеяние тем интенсивнее, чем сильнее изменяется поляризуемость молекулы при ядерных колебаниях.

Таким образом, комбинационное рассеяние позволяет изучать колебания атомов в молекулах.

На рис. 84 показана схема установки для получения комбинационных спектров, а на рис. 85 — фотография спектра комбинационного рассеяния (см. стр. 166).

Исследуемое вещество, большей частью в жидком состоянии, помещается в сосудик с плоским дном. Свет ртутной лампы падает сбоку и конденсируется на сосуде рефлекторами, а рассеянный свет собирается линзой на щели светосильного спектрографа. В послевоенные годы советская промышленность выпускает первоклассную спектрографическую аппаратуру, с помощью которой спектры комбинационного рассеяния регистрируются фотографически или фотоэлементом в течение нескольких минут.

Колебания молекул

Колебательные спектры молекул наблюдаются не только в комбинационном рассеянии. Собственные частоты колебаний молекул отвечают длинноволновой, инфракрасной области спектра. Поэтому колебания молекул находят свое прямое выражение в инфракрасных спектрах поглощения.

В этом случае молекула изменяет свое колебательное состояние в результате п о г л о щ е н и я квантов света. Эти кванты малы по сравнению с квантами видимого и, тем более, ультрафиолетового света — инфракрасные световые волны имеют большие длины и, соответственно, малые частоты. Так, желтому свету (излучение Na) отвечает длина волны 5890 Å и частота $5 \cdot 10^{14}$ колебаний в секунду; инфракрасному излучению с длиной волны 10 микрон отвечает частота $3 \cdot 10^{13}$ колебаний в секунду. Частоты колебаний атомов в молекулах имеют именно такой порядок величины. Инфракрасные волны с такими малыми частотами не воспринимаются ни человеческим глазом, ни фотографической пластинкой; регистрация инфракрасных спектров основана на тепловом действии инфракрасного излучения. Спектрографы для инфракрасного излучения строятся с призмами, сделанными не из стекла, а из каменной соли, бромистого калия и др. Стекло в этом случае непригодно, так как оно поглощает инфракрасные лучи; напротив, NaCl, KBr

и т. д. прозрачны в инфракрасной области вплоть до очень длинных волн.

Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры дают возможность определить частоты колебаний атомов в молекуле. Эти частоты тем больше, чем прочнее связь, чем сильнее „пружина“, соединяющая колеблющиеся атомы, и чем легче эти атомы. Частота колебаний двухатомной молекулы, состоящей из двух атомов с массами m_1 и m_2 (рис. 82), равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}},$$

где

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

и k — коэффициент упругости „пружины“. В табл. 14 приведены значения частот колебаний ряда двухатомных молекул, приведенные массы m и силовые коэффициенты k. Частоты ν^* в этой таблице выражены не

Таблица 14

Молекула	Наблюдаемая частота колебаний ν^*, в $см^{-1}$	m[1]	$k \cdot 10^{-5}$, в дин./см
H_2	4161	0.5	5.07
D_2[2]	2993	1.0	5.24
HF	3935	0.95	8.65
HCl	2886	0.97	4.74
HBr	2558	0.99	3.78
HJ	2233	0.994	2.89
Cl_2	556	17.75	3.21
O_2	1555	8.0	11.3
N_2	2329	7.0	22.2
CO	2155	6.85	18.6
NO	1877	7.48	15.4

[1] Приведенная масса m выражена в „атомных единицах“, т. е. за единицу массы принята масса $^1/_{16}$ атома кислорода.

[2] D_2 — молекула тяжелого водорода, состоящая из двух атомов дейтерия. Дейтерий — изотоп водорода с вдвое большей массой. Атом дейтерия, так же как и атом водорода, состоит из одного электрона и однократно положительно заряженного ядра. В отличие от ядра атома H ядро дейтерия содержит, кроме протона, еще один нейтрон.

в числе колебаний в секунду, а в числе длин волн, укладывающихся на одном сантиметре. Между величинами ν^* и ν имеется простая связь

$$\nu^* = \frac{\nu}{c},$$

где $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек. — скорость света.

Мы видим, что коэффициенты k у молекул с кратными связями (O_2, N_2, CO, NO) значительно больше, чем у молекул с единичными связями.

Сложная молекула, содержащая две и больше связей, имеет уже не одно, а ряд колебаний с различными частотами и соответственно ряд линий в спектре комбинационного рассеяния и в инфракрасном спектре. Число различных колебаний тем больше и колебательный спектр тем сложнее, чем

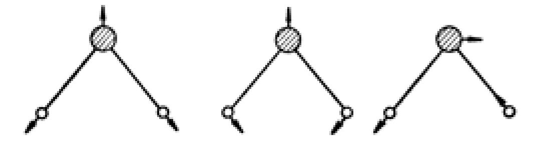


Рис. 86. Колебания молекулы H_2O.

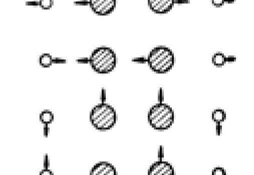


Рис. 87. Колебания молекулы C_2H_2.

больше атомов входит в состав молекулы.

На рис. 86 показаны формы колебаний молекулы воды, на рис. 87 — колебания линейной молекулы ацетилена. Каждая молекула обладает своим собственным набором колебаний, своим колебательным спектром, зависящим от ее структуры в целом и от конкретных химических связей и атомов, в ней присутствующих.

На рис. 88 схематически представлены колебательные комбинационные спектры некоторых органических соединений. Поскольку колебательный спектр свойствен именно данному веществу, можно по спектру определить, какое это вещество. Таким образом, колебательные спектры могут применяться для аналитических целей.

Колебательное движение многоатомной молекулы очень сложно. Дело в том, что все химические связи в молекуле, все „пружины“ соединены друг с другом

и нельзя считать их колебания независимыми друг от друга. Тем не менее, как показывает теоретическое рас-

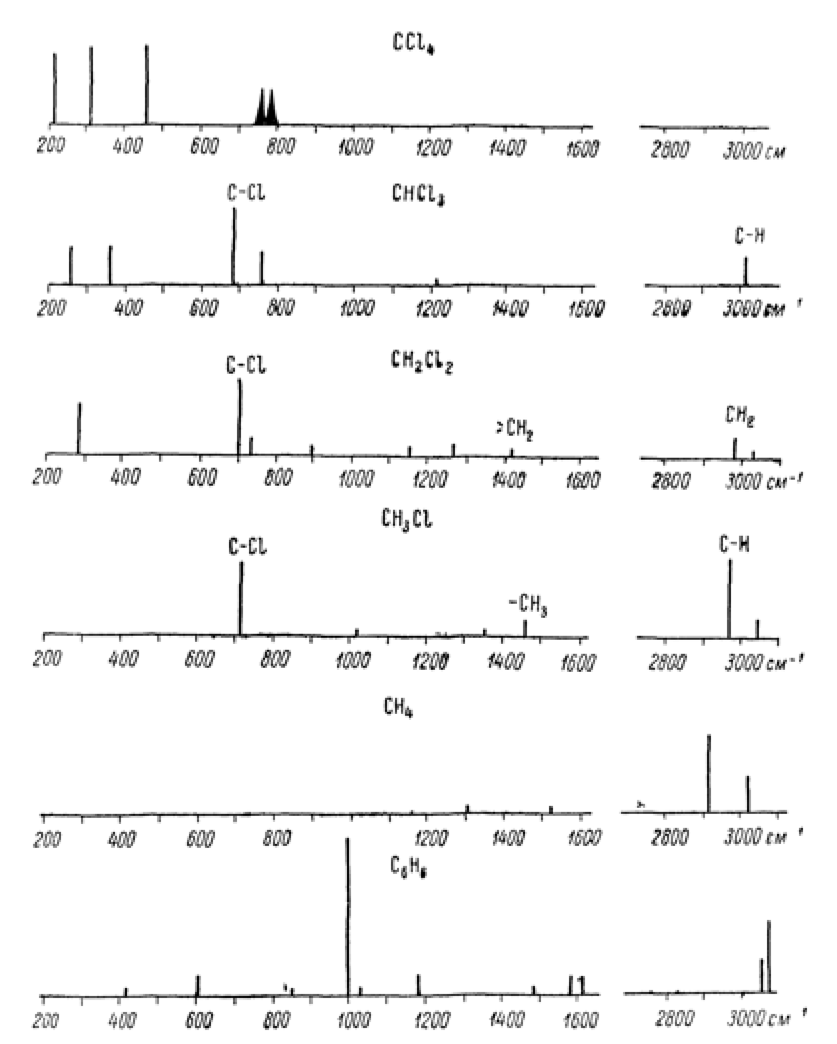


Рис. 88. Схемы спектров комбинационного рассеяния некоторых простых молекул.

смотрение таких связанных колебаний в молекуле, во многих случаях они являются характеристиче-

скими. Это значит, что некоторые из них оказываются присущими вполне определенным группам атомов и связям. Частоты таких колебаний свойственны именно определенным химическим связям и при наличии таких связей сохраняют постоянное значение, независимо от присутствия в молекуле других связей. Так, например, во всех органических соединениях, независимо от их строения, частота колебаний С—Н-связи имеет значение около 2900 $см^{-1}$. Следовательно, в колебательном спектре вещества, содержащего С—Н-связи, должна присутствовать линия с этой частотой; если при изучении спектра неизвестного вещества мы установили наличие линии с частотой 2900 $см^{-1}$, то это вещество содержит С—Н-связь. В табл. 15 приведены значения некоторых характеристических частот важнейших химических связей.

Частоты колебаний кратных связей всегда выше, чем частоты колебаний единичных связей. Сопоставим колебания С—С-, С=С- и С≡С-связи. Так как приведенная масса m во всех трех случаях одна и та же, мы имеем дело с двумя атомами углерода: различие в частотах колебаний С—С-, С=С- и С≡С-связи означает различие в силовых коэффициентах связей k. Мы получаем, что эти коэффициенты для единичной, двойной и тройной связей относятся примерно как 1:1.25:1.45.

Колебательные спектры подтверждают выводы теории химического строения: кратность связи означает ее усиление. Изучая колебательные спектры, мы познаем динамику внутренних движений молекулы, познаем упругие силы, связывающие атомы друг с другом.

Колебания молекул играют большую роль в химических реакциях. Приведем один пример. В современной промышленности жидкого топлива применяется процесс так называемого пиролиза. Тяжелые фракции нефти (мазут) подвергаются воздействию высокой температуры. При этом большие молекулы, входящие в состав нефтяных погонов, расщепляются, образуя молекулы меньших размеров, состоящие из меньшего числа атомов. Из тяжелых погонов получается бензин. Этот процесс осуществляется именно благодаря внутримолекулярным колебаниям. С повышением температуры возрастает амплитуда колебаний атомов, увеличивается колебательная энергия и молекула оказывается более реакционно-

Таблица 15

Связь или группа	ν*, в $см^{-1}$	Характерные соединения
C<H H	1450 2850 2910	Насыщенные соединения.
C—D	2250	Cl_3CD.
N—H	3330 3340	Амины.
O—H	3683[1] 3380[1]	Спирты. Вода.
C—Cl	648 726	Производные насыщенных углеводородов.
C—Br	563 647	
C—J	502 593	
C—S	650—730	Меркаптаны
C—C	∼ 1000	Насыщенные.
C=C	1669 1681 1639 1670	Цис-$(H_3C)HC=CH(CH_3)$ Транс-$(H_3C)HC=CH(CH_3)$ C=C на конце цепи. C=C внутри цепи.
C=O	1710	Кетоны.
C≡C	2119	Производные ацетилена.

способной. Если достаточно большое количество колебательной энергии накопится на одной из связей в молекуле, то эта связь может разорваться и молекула расщепится на отдельные осколки.

Спектральные линии в колебательных спектрах имеют не только определенную длину волны (частоту), но и определенную интенсивность. Оказывается, что интенсивность линий и полос в спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах непосредственно отражают природу химических связей: чем полярнее связь, тем интенсивнее отвечающая ей линия в инфракрасном спектре и, наоборот, тем слабее колебательная линия

[1] Вода и спирты имеют узкую линию 3683 $см^{-1}$ в парах и широкую полосу с центром около 3380 $см^{-1}$ в жидкости. Появление широкой полосы обусловлено межмолекулярными водородными связями (см. стр. 108).

в спектре комбинационного рассеяния. Последнее нетрудно понять.

Мы уже говорили, что интенсивность комбинационной линии определяется способностью электронной оболочки молекулы следовать, с одной стороны, за колебаниями световой волны, с другой — за колебаниями ядер. В зависимости от того, насколько сильно будут колебания ядер деформировать электронную оболочку молекулы, изменять ее поляризуемость, комбинационная линия будет слабой или сильной. Легко видеть, что при колебаниях ионов в ионной молекуле электронная оболочка деформируется мало. Рассмотрим рис. 89. В молекуле $Na^{+}Cl^{-}$

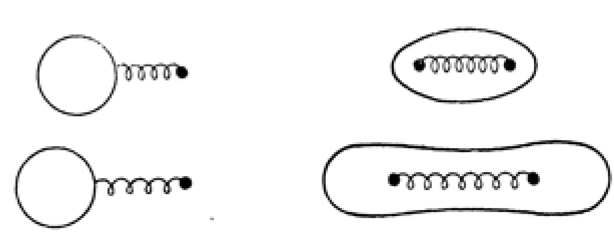


Рис. 89. Колебание ионной молекулы.

Рис. 90. Колебание гомеополярной молекулы.

внешняя электронная оболочка стянута к атому хлора, вследствие чего он и приобрел отрицательный заряд. При колебаниях таких молекул электроны следуют как целое за движением отрицательного иона, и вид оболочки практически не меняется. Напротив, в таких молекулах, как H_2, электронная оболочка охватывает оба ядра и поэтому сильно деформируется при их колебаниях (рис. 90).

Открытие комбинационного рассеяния света позволило науке глубоко продвинуться в важную область колебательных спектров молекул. Среди нескольких тысяч работ, посвященных этим вопросам, советскими физиками и химиками выполнены весьма существенные в принципиальном отношении экспериментальные исследования. В то же время М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов разработали теорию колебаний молекул, дающую возможность теоретического расчета

спектров сложных молекул и позволяющую детально интерпретировать колебательные спектры.

Из сказанного ясно, что колебательные спектры могут быть с большим успехом применены к решению ряда задач аналитической химии. С их помощью можно определять, с одной стороны, строение и состав отдельных веществ — *устанавливать содержание в них тех или* иных групп и связей (структурный анализ); с другой стороны, инфракрасные и комбинационные спектры позволяют проводить анализ смесей.

Молекулярный спектральный анализ

Химики часто встречаются с серьезными затруднениями при анализе смесей органических веществ, например углеводородов. Вещества с близкими температурами кипения и имеющие сходное строение очень трудно разделить. Допустим, что смесь состоит из изомеров насыщенного углеводорода, скажем, гептана. Таких изомеров может быть девять. Они обладают очень близкими температурами кипения (см. табл. 16) и лишь с трудом могут быть разделены фракционной перегонкой. Химические свойства гептанов очень близки. В то же время различие в их строении имеет немалое практическое значение. Дело в том, что жидкое горючее — авиационный бензин — состоит как раз из смесей углеводородов. Для того чтобы авиационный бензин был хорош, нужно, чтобы он обладал высокими антидетонационными свойствами.

В двигателе внутреннего сгорания смесь паров бензина с воздухом сжимается, затем воспламеняется от электрической искры и, сгорая, сильно расширяется и давит на поршень. Чем больше удается сжать горючую смесь перед ее воспламенением, тем сильнее она расширится, тем больше мощность мотора. Бензин низкого качества не выдерживает высоких степеней сжатия — смесь детонирует, взрывается при небольших сжатиях и мотор работает не на полную мощность. Кроме того, детонация смеси способствует быстрому износу мотора. Оказывается, что разветвленные углеводороды выдерживают без детонации бóльшую степень сжатия, чем неразветвленные. Мерой максимальной степени сжатия служит

так называемое *октановое число*.[1] В табл. 16 приведены октановые числа гептанов. Мы видим, что у разветвленных гептанов они значительно выше, чем у гептана нормального строения. Очень важно поэтому уметь анализировать бензины — смеси углеводородов, уметь определять относительное содержание различных изомеров в таких смесях. Как уже сказано, химический анализ подобных смесей очень труден. Здесь на помощь приходят спектры комбинационного рассеяния. На рис. 91 показаны комбинационные спектры всех девяти гептанов. Они различаются настолько сильно, что по спектру смеси удается установить ее качественный и количественный состав. Метод анализа бензинов, основанный на применении спектров комбинационного рассеяния, впервые предложен Г. С. Ландсбергом и П. А. Бажулиным, М. В. Волькенштейном и П. П. Шорыгиным и В. М. Чулановским. Разработка этого метода является результатом объединенных усилий физиков и химиков — сотрудников лабораторий Г. С. Ландсберга и Б. А. Казанского. В настоящее время этот метод с успехом применяется во многих других лабораториях, занимающихся химией нефти и искусственного жидкого топлива.

Мы рассказали только об одном из многих примеров аналитических применений колебательных спектров. Молекулярный спектральный анализ широко используется в последние годы в самых разнообразных отраслях химической и пищевой промышленности, главным образом для определения состава смесей органических соединений. М. Л. Вейнгеровым разработан инфракрасный газоанализатор, основанный на тепловом действии поглощаемого веществом инфракрасного излучения и позволяющий определять состав газовых смесей (например смеси спирта и эфира и т. д.).

---

[1] Условная, эмпирическая характеристика бензина. Максимальная степень сжатия исследуемого бензина или чистого углеводорода сравнивается с максимальной степенью сжатия смеси н.-гептана и изооктана — 2,2,4-триметилпентана. Процентное содержание изооктана в смеси, имеющей ту же максимальную степень сжатия, что и исследуемое вещество, называется его октановым числом. Тем самым н.-гептану приписывается октановое число, равное нулю, а изооктану —100.

Таблица 16

Углеводород	Структура	t° кипения, °Ц	Октановое число
н.-Гептан	C—C—C—C—C—C—C	98.4	0
2-Метилгексан . . .	C—C—C—C—C—C │ C	88.5	59
3-Метилгексан . . .	C—C—C—C—C—C │ C	91.9	65
3-Этилпентан	C—C—C—C—C │ C │ C	93.6	65
2,2-Диметилпентан .	C │ C—C—C—C—C │ C	79.1	85
3,3-Диметилпентан .	C │ C—C—C—C—C │ C	86.1	90
2,3-Диметилпентан .	C—C—C—C—C │ │ C C	89.8	90
2,4-Диметилпентан .	C—C—C—C—C │ │ C C	80.4	80
2,2,3-Триметилбутан	C C │ │ C—C—C—C │ C	80.5	

Наряду с колебательными инфракрасными и комбинационными спектрами широко применяются также электронные спектры молекул в видимой и ультрафиолетовой области.

Электронные спектры молекул

Для того чтобы изменить состояние электронной оболочки молекулы, чтобы непосредственно изменить энергию электронов, нужны световые кванты гораздо большей энергии, чем для изменения энергии ядер — энергии колебательной или вращательной. Иными словами, расстояние между электронными энергетическими уровнями много больше, чем расстояния между уровнями

энергий ядер. На рис. 92 показана схема энергетических уровней молекулы — электронных, колебательных и вращательных. Для упрощения схемы на ней не приведены вращательные уровни энергии, расстояния между которыми много меньше, чем между колебательными. При переходе молекулы в новое электронное состояние, т. е. при переходе ее электронов с одного уровня на другой, изменяется строение электронной оболочки. Одновременно изменяется и система возможных колеба-

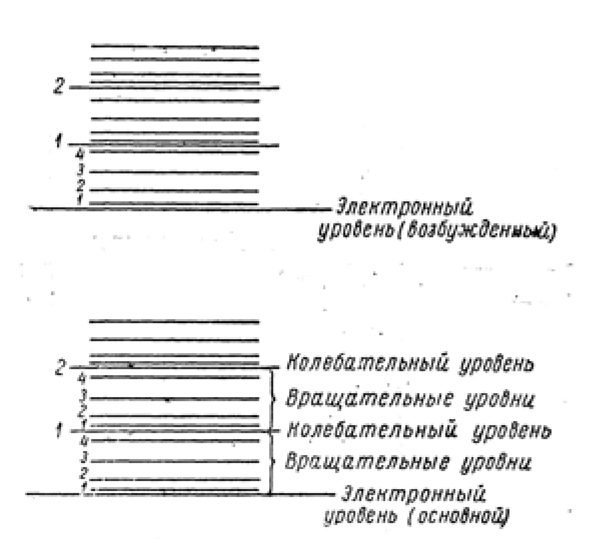


Рис. 92. Энергетические уровни двухатомной молекулы.

тельных уровней. Поэтому около каждого электронного уровня располагаются колебательные. На рис. 93 показана схема поглощения света молекулой. Если падающий квант мал — соответствует инфракрасным волнам, то изменяется только колебательное состояние, а электронное остается неизменным. Для перевода электрона на более высокий энергетический уровень нужны бо́льшие кванты, которые соответствуют частотам порядка 10^{14}—10^{15} сек.$^{-1}$. Это — кванты видимого или ультрафиолетового света.

Электронный спектр поглощения состоит не из отдельных линий, а из полос именно потому, что одновременно с электронными переходами происходят и колебательные.

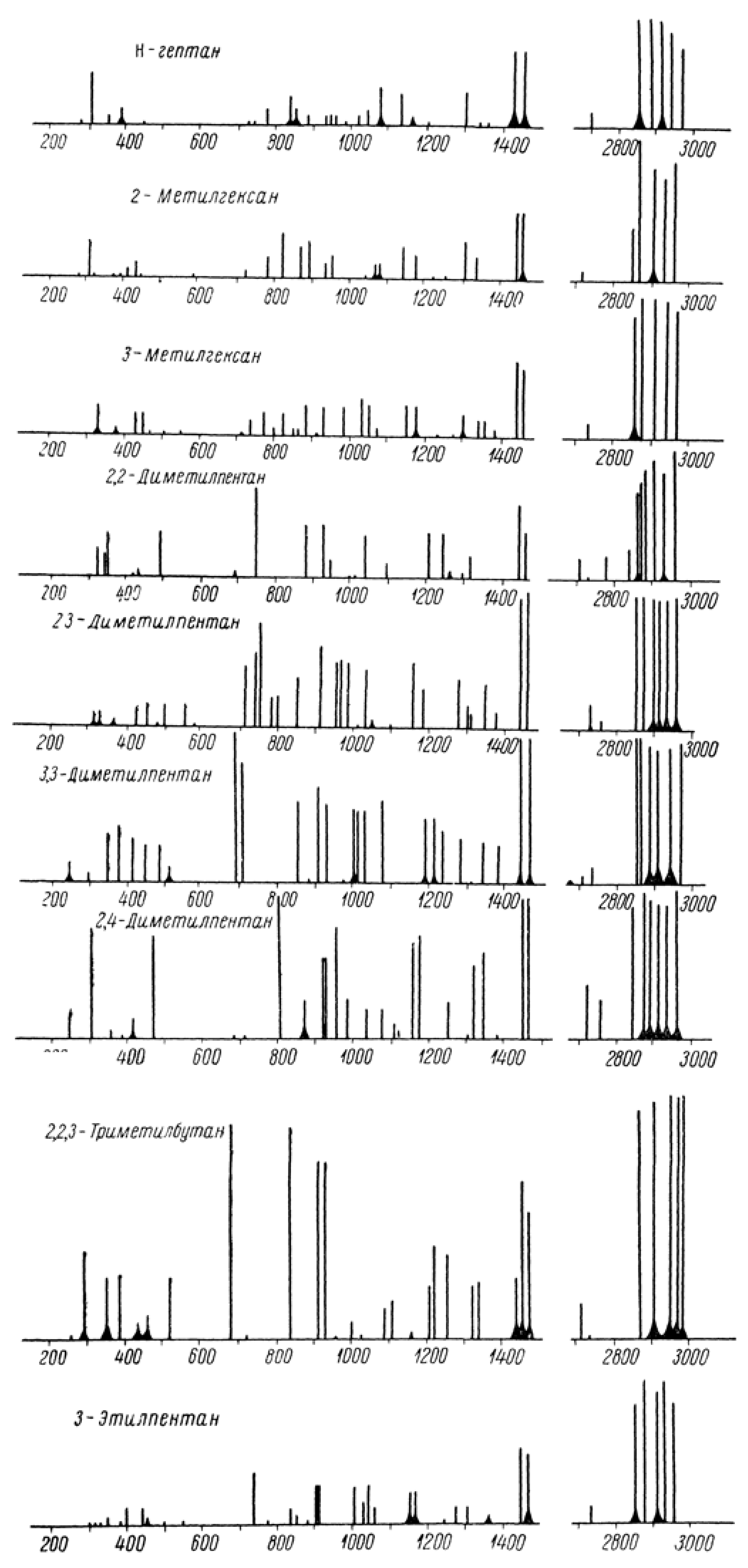


Рис. 91. Схемы спектров комбинационного рассеяния гептанов (высота линии изображает интенсивность; линии в области 2800—3000 $см^{-1}$ не в масштабе).

Электронная полоса поглощения имеет колебательную (и вращательную) структуру.

При поглощении большого светового кванта может произойти разрыв химической связи. При этом, естественно, должна исчезнуть колебательная структура полосы поглощения. В самом деле, если химическая связь разорвана, то атомы уже не могут колебаться, но двигаются свободно как независимые частицы. Колеблющиеся около положения равновесия атомы могут приобретать и отдавать свою энергию колебаний только определенными порциями. Напротив, движение свободной частицы — электрона или атома — не квантовано, т. е. свободная частица

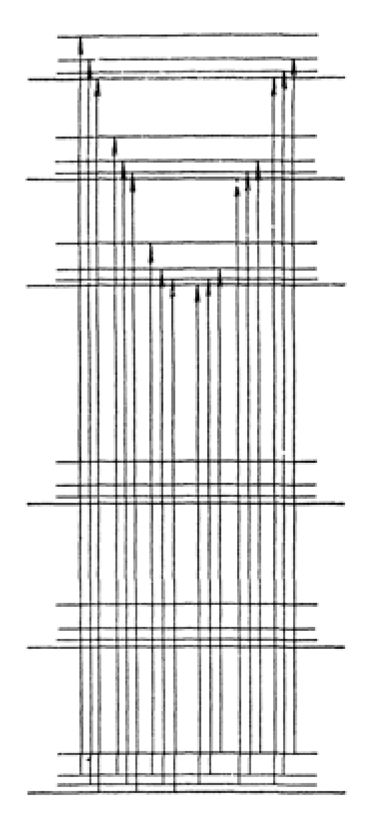


Рис. 93. Схема поглощения света двухатомной молекулой (электронный спектр).

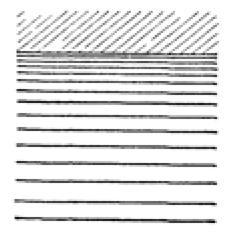


Рис. 94. Континуум, примыкающий к дискретной системе уровней.

может обладать любой энергией. Поэтому к набору дискретных колебательных уровней молекулы сверху примыкает непрерывная совокупность уровней энергии свободных атомов — **континуум** (рис. 94). Граница континуума соответствует энергии, нужной для разрыва связи, — **энергии диссоциации** двухатом-

ной молекулы на свободные атомы. Поэтому в электронно-колебательном спектре поглощения также наблюдается область непрерывного поглощения; ее граница соответствует энергии связи. На рис. 95 (см. стр. 166) приведен электронно-колебательный спектр поглощения иода J_2; граница области непрерывного поглощения, граница континуума, отмечена стрелкой. На рис. 96 дана схема энергетических переходов в молекуле J_2, объясняющая структуру этого спектра. Мы видим, что изучение электронных спектров дает возможность определить энергию связи двухатомной молекулы.

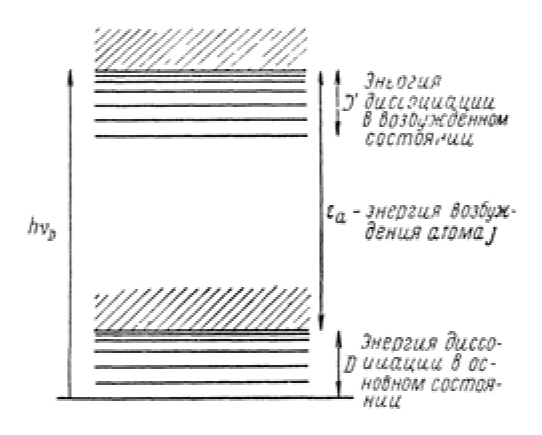


Рис. 96. Схема энергетических переходов в J_2.

Ряд важных исследований в этой области был выполнен А. Н. Терениным и его сотрудниками. Очевидно, что изучение электронных спектров поглощения особенно существенно для фотохимии — области химии, посвященной химическим реакциям, протекающим под действием света. Примером такой реакции межет служить, например, фотографический процесс, который в основном сводится к распаду бромистого серебра под действием света. Фотохимические процессы играют громадную роль в природе, так как углекислота в растениях связывается под влиянием красного света, поглощаемого хлорофиллом, что впервые было показано К. А. Тимирязевым. Для того чтобы свет мог произвести в молекуле существен-

ные изменения, способствовать разрыву или созданию химических связей, он должен поглощаться молекулой. Первый акт всякого фотохимического процесса состоит в поглощении светового кванта. Поэтому знание спектра поглощения вещества совершенно необходимо для понимания сущности фотохимической реакции.

В свою очередь, многие химические реакции протекают, сопровождаясь излучением света. К ним относятся, например, реакции горения, протекающие в различных пламенах. В. Н. Кондратьев исследовал спектры ряда пламен и установил путь и механизм некоторых важнейших газовых химических реакций, как, например, реакции окисления водорода, серы и других. Интересно отметить, что спектры дают возможность наблюдать и неустойчивые в химическом отношении молекулы, именно молекулы со свободными валентностями, называемые свободными радикалами. Так, В. Н. Кондратьев детально изучил спектр и свойства свободного гидроксила OH. Такие свободные радикалы слишком быстро соединяются друг с другом, чтобы их удалось выделить химическими способами, но успевают за короткое время, проходящее между их возникновением и исчезновением, излучить или поглотить свет и, следовательно, проявиться в спектре. Современная теория химических реакций показывает, что очень многие важные процессы протекают через стадию образования свободных радикалов. Ясно поэтому, что изучение спектров свободных радикалов весьма существенно для химии.

Изучение спектров звезд и комет показывает, что в их составе также имеются свободные радикалы — NH, CH и т. д. Это — одно из многочисленных доказательств единства мира. Спектры самых удаленных звезд и туманностей состоят из линий тех же самых элементов, которые существуют на Земле. Именно по спектру был впервые открыт на Солнце элемент гелий, в дальнейшем обнаруженный и на нашей планете. Как известно, в отличие от звезд, планеты не имеют собственного излучения, но светят отраженным солнечным светом. Поэтому планеты не имеют собственного спектра испускания. Тем не менее и здесь спектроскопия дала возможность узнать очень многое. В солнечном свете, отраженном планетой, имеются полосы поглощения, так как солнечный луч,

отражаясь от планеты, дважды проходит через ее атмосферу (рис. 97). Оказалось, что полосы поглощения в спектре Венеры обязаны своим происхождением углекислому газу CO_2 и формальдегиду H_2CO, а атмосферы больших планет Юпитера, Сатурна, Урана содержат аммиак NH_3 и метан CH_4. Ультрафиолетовый спектр поглощения показывает, что содержание кислорода в атмосфере Марса очень мало по сравнению с его содержанием в земной атмосфере.

Наибольший интерес для химической науки представляет строение сложных, многоатомных молекул. Надо сказать, что электронные спектры сложных молекул в отличие от колебательных спектров пока еще недостаточно изучены. Если в молекуле содержится много химических связей, то картина взаимодействия между колебательным и электронным движением оказывается очень запутанной. В последнее время советские физики Б. С. Непорент и Б. И. Степанов нашли новые пути теоретического рассмотрения электронно-колебательных спектров сложных молекул. Это рассмотрение основано на расчете вероятности того или иного распределения колебательной энергии по связям.

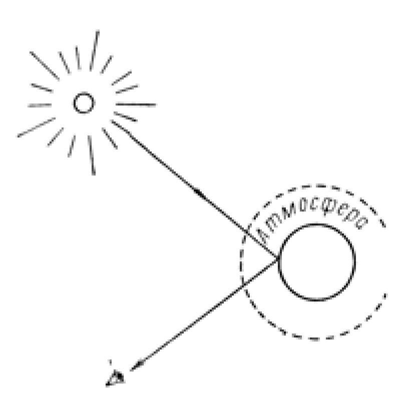


Рис. 97. Схема поглощения света в атмосфере планеты.

Многие, но далеко не все вещества излучают свет, будучи освещены светом другой длины волны. Это явление называется фотолюминесценцией. Простой и общеизвестный пример — керосин. В проходящем свете керосин имеет желтоватую окраску, но если смотреть на струю керосина сбоку, то она окажется синеватой. Этот синий свет — свет люминесценции.

В настоящее время широко применяются лампы дневного света. В этих лампах светится люминесцирующий состав. Эти лампы отличаются высокой экономичностью. Люминесценция имеет и многообразные аналитические

приложения. Люминесцентный анализ дает возможность быстро и просто сортировать различные материалы — стекла, цементы, существенно облегчает геологическую разведку на нефть. Образчик нефтеносной породы смачивается органическим растворителем и освещается ультрафиолетовым светом. Если в образце содержатся нефтяные продукты, то под действием ультрафиолетовой радиации он светится. Такой анализ много проще химического.

Современное учение о люминесценции, включая самые тонкие и сложные вопросы теории и ее практического применения, создано в большой мере трудами С. И. Вавилова и его школы. Особое место в этих работах занимает изучение люминесценции сложных молекул органических красителей. Исследуя спектры люминесценции таких веществ, мы изучаем электронные движения в молекулах, взаимное влияние атомов и связей и т. д.

Природа дала человеку целый ряд красящих веществ, издавна применяемых для окраски тканей. Таковы красители растительного и животного происхождения — индиго, кошениль и многие другие. Крупной победой химической науки явилось создание методов искусственного получения красителей. Одной из первых и важнейших работ в этом направлении была работа русского химика Н. Н. Зинина, в 1842 г. впервые в мире осуществившего синтез анилина.

Анилин $C_6H_5NH_2$ является существенным полупродуктом в производстве синтетических органических красителей, которые поэтому часто называют анилиновыми. В дальнейшем химики синтезировали множество разнообразных красителей, превосходящих по своим качествам красители естественного происхождения. Индиго, ранее добывавшееся из растений и стоившее очень дорого, ныне получается искусственным путем из продуктов перегонки каменноугольного дегтя.

В работах химиков нашли свое яркое выражение неограниченные возможности человека в познании объективных законов природы, в овладении этими законами и их применении. Достижения химического синтеза имеют громадное теоретико-познавательное значение. Ф. Энгельс приводит синтез ализарина как убедительный пример, опровергающий кантовский агностицизм, кантовскую „вещь в себе". „Химические вещества, образующиеся

в телах животных и растений, — писал Энгельс, — оставались подобными «вещами в себе», пока органическая химия не стала приготовлять их одно за другим; тем самым «вещь в себе» превращалась в вещь для нас, как, например, ализарин"[1] (ализарин — краситель, ранее получавшийся из растения марены).

В связи с развитием химии красителей возникла проблема **цветности**. Красители обладают разнообразной окраской, иными словами, полосами поглощения в видимой области спектра (см. стр. 167). Возникает естественный вопрос — с какими особенностями структуры сложных молекул связано то или иное расположение полос поглощения в спектре и, в частности, их положение в видимой области, т. е. цветность?

Все органические соединения обладают полосами поглощения в далекой ультрафиолетовой области, с длинами волн короче 1600 Å. Появление длинноволновых полос поглощения связано с наличием так называемых **хромофоров**, к которым относятся следующие группы и связи:

$$>C=C<,\ >C=O,\ -N=N-,\ -N-O,$$
$$>C=S,\ >C=N-,\ >S=O,\ -NO_2,\ \text{бензольное кольцо и т. д.}$$

Все эти группы и связи содержат π-электроны. В красителях обязательно присутствуют хромофорные группы. В этом смысле очень показательны спектры сравнительно просто построенных веществ — полиенов. Если двойные связи чередуются с единичными (такие связи называются сопряженными), в спектрах соответствующих соединений, к которым относятся, например, полиены, имеются длинноволновые полосы поглощения. Длины волн и интенсивности этих полос тем больше, чем больше число сопряженных связей в молекуле.

На рис. 98 показаны спектры поглощения полиеновых цепочек вида

$$\ldots-C=C-C=C-C=C-\ldots$$

Из рисунка видно, что положение и интенсивность электронной полосы поглощения в подобных молекулах определяются не отдельными единичными или двойными

---

[1] Ф. Энгельс. Людвиг Фейербах. Госполитиздат, 1948, стр. 18.

связями, но строением молекулы как целого. Как мы увидим, эти особенности спектров сопряженных систем являются прямым выражением взаимного влияния атомов и связей в молекуле.

Красители представляют собой типичные сопряженные системы. Они обычно состоят из ароматических циклов, соединенных друг с другом посредством π-электрон-

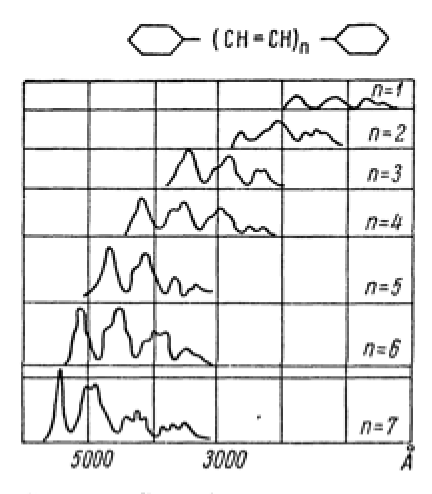


Рис. 98. Схемы спектров поглощения дифенилполиенов.

ных связей, в частности посредством полиеновых цепей. При этом для углубленной окраски, т. е. для увеличенной интенсивности, полосы, наряду с хромофорами существенно наличие так называемых ауксохромов — групп OH, OCH_3, NH_2 и т. д. Взаимодействие хромофорных и ауксохромных групп и определяет, с одной стороны, оптические свойства красителей, с другой — способность красителя связываться с волокном — шерстью, шелком, целлюлозой.

Приводим формулы некоторых красителей:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-\overline{SO_3}$$

Метилоранж (в щелочной среде)

Ализарин

Малахитовый зеленый (ион)

Индиго

Карбоцианин

Здесь R — насыщенный радикал (CH_3, C_2H_5), ⬡ — бензольное кольцо.

Крупнейшие заслуги в изучении красителей и их спектров в связи с химическим строением принадлежат за рубежом Льюису, Мелликену, Г. Куну, у нас — А. Е. Порай-Кошицу и А. Н. Теренину, А. И. Киприанову, В. А. Измаильскому и другим.

Повышенные интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния

В заключение расскажем об одном интересном явлении, открытом и изученном советскими учеными.

Как уже указывалось (стр. 178), в ряде случаев линии в спектрах комбинационного рассеяния являются характеристическими — их частоты постоянны во всех соединениях, содержащих данные группы и связи. Обычно при этом наблюдается также и характеристичность, т. е. постоянство интенсивностей. Сопоставим некоторые частоты и интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния этиленовых углеводородов.

Таблица 17[1]

Вещество	ν^*, см$^{-1}$	Интенсивность	ν^*, см$^{-1}$	Интенсивность	ν^*, см$^{-1}$	Интенсивность
$CH_2{=}CH{-}C_3H_7$ . .	1416	28	1642	94	3083	38
$CH_2{=}CH{-}C_4H_9$ . .	1418	20	1642	95	3082	35
$CH_2{=}CH{-}C_5H_{11}$ . .	1417	27	1642	96	3081	35
$CH_2{=}CH{-}C_6H_{13}$ . .	1417	25	1642	86	3080	31
$CH_2{=}CH{-}C_9H_{19}$ . .	1417	27	1642	90	3081	27

Приведенные частоты и интенсивности (последние выражены в некоторой условной шкале) характеристичны — не меняются при переходе от молекулы к молекуле. Эти линии характеризуют группу $H_2C{=}CH{-}$ (1416 см$^{-1}$ — угловое колебание $H{-}\overset{|}{C}{-}H$, 1642 — колебание связи $C{=}C$, 3083 — колебание связи $C{-}H$). То же относится, например, к линии 1710 см$^{-1}$ в спектрах кетонов R_2CO, характеризующей колебание $C{=}O$-связи. Если же между связями молекулы имеется значительное взаимное влияние, то характеристические частоты несколько изменяются. Например, в ацетоне $(CH_3)_2CO$ частота $C{=}O$-связи — 1710 см$^{-1}$, в бензофеноне $(C_6H_5)_2CO$ — 1653 см$^{-1}$, в фосгене $COCl_2$ — 1810 см$^{-1}$. Оказывается, что одновременное изменение интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния чрезвычайно велико. Приводим таблицу данных, полученных в 1941 г. М. В. Волькенштейном.

[1] По П. А. Бажулину и Х. Е. Стерину.

Таблица 18

Вещество	ν, см$^{-1}$	Интенсивность
CH_3COCl	1798	0.7
$(CH_3)_2CO$	1710	(1.0)
$CH_3COC_6H_5$	1678	6.6
$(C_6H_5)_2CO$	1653	13.7

При переходе от ацетона к бензофенону частота колебания C=O-связи понижается на 3.5%, а интенсивность возрастает почти в 14 раз! Еще более резкие повышения интенсивностей наблюдал П. П. Шорыгин, подробно изучивший описываемое явление. Так, интенсивность характеристической линии симметричного колебания NO_2-группы увеличивается при переходе от нитрометана $H_3C—NO_2$ к пара-нитроанилину $H_2N—C_6H_4—NO_2$ более чем в 500 раз.

П. П. Шорыгин в своем подробном исследовании эффекта показал, что интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния оказываются исключительно чувствительными к взаимному влиянию атомов и связей. В случае сопряжения связей, например, добавление каждой двойной связи в полиеновой цепи сопровождается увеличением интенсивности характеристической комбинационной линии C=C-связи в 10 раз. Теория явления указывает на его тесную связь с особенностями электронного спектра поглощения молекулы. В повышении интенсивностей комбинационных линий находят свое особенно яркое выражение сдвиг электронных полос поглощения в длинноволновую область и повышение их интенсивностей, возникающие при значительном взаимном влиянии π-электронных связей. Несомненно, что дальнейшее изучение интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния должно помочь пониманию взаимодействия π-электронных связей и, тем самым, оказаться весьма существенным для химической науки.

Глава VIII

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ И СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЕ

Химическое строение и взаимное влияние атомов

Одной из важнейших составных частей теории химического строения молекул, созданной трудами А. М. Бутлерова и его последователей, является учение о взаимном влиянии атомов в молекулах. Бутлеров потому и говорит о химическом строении молекул, что имеет в виду не геометрическую их структуру, но взаимодействие атомов как непосредственное, валентное, так и „посредственное“, т. е. взаимное влияние атомов, не соединенных друг с другом валентными связями. В представлении о взаимном влиянии атомов также выражается диалектико-материалистический характер теории химического строения.

Вслед за А. М. Бутлеровым другой выдающийся русский химик В. В. Марковников глубоко исследовал явления взаимного влияния атомов в молекулах и установил ряд важных закономерностей, характеризующих эти явления.

Если следовать не подлинному содержанию теории химического строения, а ее букве, то взаимное влияние атомов, не соединенных непосредственно, остается неучтенным. В самом деле, написав уже изображенные на стр. 38 структурные формулы

```
H       O          Cl      O
 \     //           \     //
H—C—C—O—H         H—C—C—O—H
 /                  /
H                  H
```

Уксусная кислота   Монохлоруксусная кислота

мы не поймем, почему свойства связи O—H в них различны (во втором случае водород легче отщепляется в виде иона), если примем, что в этих формулах переданы валентными штрихами все взаимодействия в молекуле. Валентный штрих O—H в обоих случаях одинаков и в приведенных изображениях нет никаких указаний на специфические различия обоих веществ.

Именно потому, что существуют дополнительные взаимодействия атомов и связей, не передаваемые обычной валентной формулой, нельзя считать такую формулу исчерпывающей, нельзя подменять теорию химического строения *валентной схемой* — планом наиболее сильных валентных взаимодействий, уложенным в жесткие рамки обычных лаконичных средств выражения органической химии. Ограничиваясь валентной схемой, мы оказываемся вынужденными представлять себе молекулу как простую сумму валентных связей, обладающих постоянными свойствами. С этой точки зрения свойства уксусной кислоты следует понимать как свойства невзаимодействующей совокупности трех C—H-связей, одной C—C-связи, одной C=O-связи, связи C—O и O—H. Свойства монохлоруксусной кислоты соответственно представятся суммой свойств таких же двух C—H-связей, связей C—C, C=O, C—O, O—H и одной связи C—Cl. Между тем, как уже сказано, свойства связи O—H в этих двух случаях различны. Дело в том, что здание не равно сумме кирпичей, из которых оно построено. Различные молекулы, хотя бы и содержащие связи между одними и теми же атомами, *качественно* разнятся. Никоим образом не допустимо сводить это своеобразие к простым количественным различиям в числе атомов и связей. Различия между свойствами молекулы и суммой свойств валентных связей могут быть большими или малыми в зависимости от характера взаимодействия связей, но они всегда существуют.

Энергия образования молекул

Определяя количество тепла, выделяемого при тех или иных химических реакциях вещества (в частности при сгорании), можно найти ту энергию, которую нужно

затратить для разрыва молекулы на составляющие ее атомы. Она называется энергией образования молекулы. Ниже (табл. 19) приведена таблица энергий образования нескольких неразветвленных парафинов — насыщенных углеводородов, выраженных в больших калориях на одну грамм-молекулу вещества.

Таблица 19

Углеводород	Формула	Энергия образования	
		измеренная	вычисленная
Метан	CH_4	352.61	—
Этан	C_2H_6	585.49	—
Пропан	C_3H_8	820.62	820.84
Бутан	C_4H_{10}	1056.15	1056.32
Пентан	C_5H_{12}	1291.88	1291.80
Гексан	C_6H_{14}	1527.38	1527.28
Гептан	C_7H_{16}	1762.85	1762.76
Октан	C_8H_{18}	1998.32	1998.25

Естественно, что энергия образования возрастает с увеличением числа атомов в молекуле. Если сопоставить написанные числа, то оказывается, что энергию образования в данном случае можно представить как сумму энергий связей, входящих в состав молекулы, т. е.

$$\text{энергия } (C_nH_{2n+2}) = (2n+2) \times \text{энергия связи } C{-}H + (n-1) \times \text{энергия связи } C{-}C.$$

Казалось бы, что установленная в гомологическом ряду предельных углеводородов аддитивность (т. е. слагаемость) энергий связей свидетельствует в пользу валентной схемы, доказывает независимость связей С—С и С—Н, отсутствие их взаимного влияния. Такой вывод был бы, однако, поверхностным.

Представим себе, что взаимодействие связей, их взаимное влияние существует, но быстро убывает с расстоянием между связями. На такой характер взаимного влияния указывал в свое время В. В. Марковников Будем считать, что непосредственно взаимодействуют

друг с другом только соседние связи. Неразветвленный парафин имеет структуру

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & & & H & & H & & \\ & & | & & | & & & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & \cdots & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & & & | & & | & & \\ & & H & & H & & & & H & & H & & \end{array}$$

Исходя из сделанного предположения, мы должны считать, что в таких углеводородах имеются следующие 6 типов связей:

связь С—Н, соседняя с тремя С—Н-связями, ее энергия x_1;
связь С—Н, соседняя с двумя С—Н-связями и одной С—С-связью, энергия x_2;
связь С—Н, соседняя с одной С—Н-связью и двумя С—С-связями, энергия x_3;
связь С—С, соседняя с шестью С—Н-связями, энергия y_1;
связь С—С, соседняя с пятью С—Н-связями и одной С—С-связью, энергия y_2;
связь С—С, соседняя с четырьмя С—Н-связями и двумя С—С-связями, энергия y_3.

Следовательно, энергии образования первых пяти членов ряда представятся выражениями, приведенными в табл. 20.

Таблица 20

Углеводород	Структура	Энергия образования
Метан	$\begin{array}{ccc} & H & \\ & \mid & \\ H- & C & -H \\ & \mid & \\ & H & \end{array}$	$4x_1$
Этан	$\begin{array}{cc} H & H \\ \mid & \mid \\ H-C & -C-H \\ \mid & \mid \\ H & H \end{array}$	$6x_2 + y_1$
Пропан	$\begin{array}{ccc} H & H & H \\ \mid & \mid & \mid \\ H-C & -C- & C-H \\ \mid & \mid & \mid \\ H & H & H \end{array}$	$6x_2 + 2x_3 + 2y_2$
Бутан	$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ \mid & \mid & \mid & \mid \\ H-C & -C- & C- & C-H \\ \mid & \mid & \mid & \mid \\ H & H & H & H \end{array}$	$6x_2 + 4x_3 + 2y_2 + y_3$
Пентан	$\begin{array}{ccccc} H & H & H & H & H \\ \mid & \mid & \mid & \mid & \mid \\ H-C & -C- & C- & C- & C-H \\ \mid & \mid & \mid & \mid & \mid \\ H & H & H & H & H \end{array}$	$6x_3 + 6x_2 + 2y_2 + 2y_3$

Мы видим, что, начиная с пропана, разность энергий двух последовательных членов ряда постоянна — составляет $2x_3 + y_2$. Это энергия, приходящаяся на одну CH_2-группу. Таким образом, аддитивность энергий соблюдается и при наличии взаимодействия соседних связей.

В случае разветвленных парафинов мы встречаемся с другими типами связей. Добавляется еще один тип связи С—Н (соседняя с тремя С—С-связями, энергия x_4) и семь типов С—С-связей (соседняя с тремя С—Н и тремя С—С и т. д.). Энергии разветвленных и неразветвленных углеводородов одинакового состава разнятся. Сопоставим, например, энергии гексанов C_6H_{14} (см. табл. 21).

Таблица 21

Углеводород	Структура	Энергия образования	
		измеренная	вычисленная
н.-гексан	H H H H H H H—C—C—C—C—C—C—H H H H H H H	1527.38	1527.28
2-метилпентан . .	H H H H H H—C—C—C—C—C—H H │ H H H H—C—H H	1529.08	1528.95
3-метилпентан . .	H H H H H H—C—C—C—C—C—H H H │ H H H—C—H H	1528.44	1528.34
2, 2-диметилбутан	H HH—C—HH H H—C——C——C—C—H HH—C—HH H H	1531.77	1531.39
2, 3-диметилбутан	H H H H H—C—C———C—C—H H—C—H H—C—H H H	1529.91	1529.70

В последнем столбце приведены энергии образования, вычисленные В. М. Татевским, исходя из указанных предположений. Таким образом, если учитывать различия в типах связей, исходя из их ближайшего окружения, удается уложить в аддитивную валентную схему как неразветвленные, так и разветвленные углеводороды. Очевидно, что указанная аддитивность как раз и доказывает наличие взаимного влияния связей — в данном случае взаимного влияния соседних связей.

В случае соединений с сопряженными связями и ароматических соединений уже невозможно получить аддитивность энергий образования, считая, что взаимодействуют только соседние связи. В этих случаях взаимодействие осуществляется на больших расстояниях; влияют друг на друга все атомы, входящие в сопряженную цепь. Сопоставим энергии образования следующих двух углеводородов:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 \text{ (1,3-пентадиен)}$$
$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \text{ (1,4-пентадиен)}$$

В первом углеводороде двойные C=C-связи сопряжены — разделены одной единичной связью, во втором сопряжения связей нет. Энергии образования этих двух веществ существенно разнятся. Первое имеет энергию образования 1247.3 ккал./моль, второе — 1240.8 ккал./моль. Разность в 6.5 ккал./моль значительно превышает различия в энергиях образования разветвленных и неразветвленных парафинов.

Индукционное взаимодействие связей

Взаимодействие атомов и связей имеет электрическую природу. Если в молекуле содержатся атомы с различными электроотрицательностями, электронная оболочка смещена по направлению к тем из них, электроотрицательность которых выше. В результате молекула оказывается полярной, т. е. обладающей дипольным моментом — центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Так, в двухатомной молекуле HCl атом Cl более электроотрицателен, чем H, поэтому в HCl плотность облака валентных электронов больше у Cl, чем у H.

Сопоставим уксусную и монохлоруксусную кислоты (см. стр. 195)

$$\begin{array}{lcl} H\diagdown \quad \;\; {}^{\diagup\!\!\!\diagup}O & \qquad & Cl\diagdown \quad \;\; {}^{\diagup\!\!\!\diagup}O \\ H-C-C-O-H & \qquad & H-C-C-O-H \\ H\diagup & \qquad & H\diagup \end{array}$$

Замена одного атома водорода на более электроотрицательный хлор вызывает сдвиг электронов от углерода к хлору, что мы изобразим стрелкой:

$$\begin{array}{l} Cl\nwarrow \quad \;\; {}^{\diagup\!\!\!\diagup}O \\ H-C-C-O-H \\ H\diagup \end{array}$$

В результате этого у углерода, соединенного с хлором, электронная плотность понижена. Это, в свою очередь, вызывает, *индуцирует* сдвиг электронов в том же направлении у следующего атома углерода и т. д.

$$\begin{array}{l} Cl\nwarrow \quad \;\; {}^{\diagup\!\!\!\diagup}O \\ H-C\leftarrow C\leftarrow O\leftarrow H \\ H\diagup \end{array}$$

Благодаря такому индукционному влиянию крайний атом водорода, соединенный с кислородом, оказывается более электроположительным, чем в уксусной кислоте, и легче отщепляется в виде протона. Поэтому хлоруксусная кислота является более сильной, чем уксусная.

Индукционное взаимное влияние связей, т. е. индукционный эффект, быстро убывает с расстоянием от электроотрицательного атома. Так, например, свойства гидроксильного водорода в хлорпропионовой кислоте

$$\begin{array}{l} Cl\nwarrow \quad H \quad\;\; {}^{\diagup\!\!\!\diagup}O \\ \qquad\quad\; | \\ H-C\leftarrow C\leftarrow C\leftarrow O\leftarrow H \\ \qquad\quad\; | \\ H\diagup \quad\;\; H \end{array}$$

меньше отличаются от свойств гидроксильного водорода в уксусной, чем в хлоруксусной кислоте. Введение дополнительной CH_2-группы в цепь уменьшает индукционный эффект.

В сложных молекулах, содержащих кратные связи, наряду с индукционным эффектом действует эффект сопряжения.

Эффект сопряжения

Если в молекуле двойные связи чередуются с единичными, то, как отмечалось выше, такие двойные связи называются сопряженными. Мы уже указывали, что наличие сопряженных связей вызывает появление длинноволновых полос поглощения в электронном спектре молекулы. Сопряженные связи характеризуются и другими специфическими свойствами.

Простейшим примером соединения с сопряженными связями является бутадиен

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Обычная двойная связь, например в этилене, может разрываться, благодаря чему освобождаются две валентности — по одной на каждый атом углерода. Иными словами, к двум атомам углерода, соединенным двойной связью, могут присоединиться два одновалентных атома, например галогена:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow H_2CBr{-}CH_2Br$$

Характерной особенностью бутадиена является его способность присоединять атомы галогена к крайним углеродам, причем единичная C—C-связь превращается в двойную

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow H_2CBr{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Эта реакция указывает на то, что свойства единичной связи, заключенной между двумя двойными, отличны от свойств единичной связи, не участвующей в сопряжении. О том же говорят значения межатомных расстояний. Обычное значение длины C—C-связи 1.54 Å в бутадиене уменьшено до 1.46 Å. Длины C=C-связей, напротив, несколько увеличены и равны 1.35 Å вместо 1.33 Å

(этилен). Мы видим, что единичная C—C-связь в бутадиене приближается по своим свойствам к двойной связи. Такое выравнивание связей и в частности выравнивание их длин (т. е. уменьшение длин единичных связей и увеличение длин двойных связей) тем значительнее, чем больше связей входит в сопряженную систему. Отсюда следует, что никоим образом нельзя представить себе свойство сопряженной системы связей как сумму свойств единичных и двойных углеродных связей, изображаемых в структурной формуле. Так, молекулярная рефракция бутадиена (см. стр. 149) оказывается на 1.42 $см^3$ больше суммы рефракций шести C—H-связей, двух C=C- и одной C—C-связи. Другими словами, в бутадиене наблюдается превышение опытного значения рефракции над вычисленной суммой, э к з а л ь т а ц и я рефракции (см. стр. 150). Эта экзальтация тем больше, чем длиннее цепочка сопряженных связей. В каротине, красящем веществе моркови, имеющем структурную формулу

$$\text{(ring: } C(CH_3)_2,\ H_2C,\ H_2C,\ CH_2,\ C(CH_3)=C\text{)}-CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}$$

$$={CH}\ {-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH{-}C\text{(ring: } C(CH_3)_2,\ CH_2,\ CH_2,\ CH_2,\ C(CH_3)=C\text{)}$$

β-каротин

и представляющем собой цепочку из 12 сопряженных связей, вообще нет никакой аддитивности рефракций.

Очевидно, что обычная структурная формула никак не передает этих особенностей сопряженных связей. Можно, конечно, отметить промежуточный (между двойными и единичными) характер связей в этих случаях, вводя дополнительные обозначения, например пунктир:

$$H_2C{=}\underset{H}{C}{\cdots}\underset{H}{C}{=}CH_2$$

Однако такие или иные обозначения (например изогнутые стрелки) сами по себе не дают никакого ответа на естественно возникающие вопросы: чем объясняется своеобразие сопряженных связей, в чем причины тех явлений, о которых только что было рассказано?

Мы видели, что в образовании двойных связей участвуют π-электроны (стр. 104), чьи облака имеют вытянутую форму и расположены перпендикулярно линии связи. Распределение электронной плотности, соответствующее структурной формуле бутадиена, имеет вид, схематически показанный на рис. 99. В действительности облака отдельных π-электронов соседних атомов углерода перекрываются друг с другом. При этом электронное облако каждого атома (за исключением крайних) перекрывается приблизительно в равной мере с облаками обоих соседей. Вследствие этого π-электроны такой системы уже не локализованы попарно между двумя определенными атомами, как, например, при образовании обычной π-связи, но оказываются обобществленными, т. е. принадлежат всем атомам сопряженной цепочки. При этом возникает возможность перемещения π-электронов вдоль всей этой цепочки. В этом отношении π-электроны ведут себя до некоторой степени подобно свободным электронам в металле. Свойства сопряженных систем действительно подтверждают этот вывод.[1]

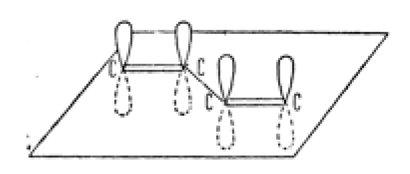


Рис. 99. π-электронные облака в бутадиене.

Таким образом, эффект сопряжения сводится к обобществлению всех π-электронов и к их способности перемещаться вдоль сопряженной цепочки. В отличие от индукционного эффекта эффект сопряжения мало зависит от расстояния; благодаря сопряжению взаимное

---

[1] В металле электроны также обобществлены и имеют возможность свободно перемещаться вдоль всего металла. Например, при внесении металла во внешнее магнитное поле в нем наводится индуцированный ток (явление электромагнитной индукции). Аналогичным этому свойством обладают и молекулы с сопряженными связями (см. раздел „Магнитные свойства ароматических соединений").

влияние атомов в молекуле передается по всей системе сопряженных связей.

Специфическими свойствами π-электронов объясняются реакции присоединения у ненасыщенных соединений. В. В. Марковников установил правило, согласно которому присоединение электроположительного атома — атома водорода — происходит к тому атому углерода, который соединен с наибольшим числом атомов H, т. е. является наиболее гидрогенизованным:

$$H_3C—CH=CH_2 + HBr \rightarrow H_3C—CHBr—CH_3.$$

Отсюда следует, что атом C в группе $=CH_2$ более электроотрицателен, чем в группе $—CH$. Здесь проявляется сопряжение двойной и единичной связи. Так как связь C—C в приведенном соединении уже не просто единичная связь, но связь до некоторой степени двойная, происходит сдвиг электронов по цепочке, который можно изобразить следующим образом:

$$H_3C—CH=CH_2$$

Благодаря этому возрастает плотность электронного облака у $=CH_2$-группы.

В хлористом виниле

$$Cl—CH=CH_2$$

имеется сочетание индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Первый эффект сводится к смещению электронов по направлению к атому Cl:

$$Cl \leftarrow CH \leftleftharpoons CH_2$$

Но одновременно вследствие подвижности π-электронов происходит сдвиг в обратном направлении:

$$Cl—CH=CH_2$$

Этиленовая (винильная) связь обладает, тем самым, заметной электроотрицательностью. Вследствие частич-

ной компенсации индукционного эффекта эффектом сопряжения уменьшается дипольный момент C—Cl-связи, соседней с двойной. Так, дипольный момент хлористого этила

$$\begin{array}{c} H\quad\ H \\ H-C-C-Cl \\ H\quad\ H \end{array}$$

равен $2.03 \cdot 10^{-18}$, а дипольный момент хлористого винила

$$\begin{array}{c} H\quad\quad\ H \\ \ \ C=C \\ H\quad\quad\ Cl \end{array}$$

равен $1.66.10^{-18}$.

Диалог о строении бензола

Взаимное влияние связей особенно значительно в случае бензола и других ароматических соединений. Строение молекулы бензола было предметом многочисленных дискуссий, так как в этом случае применение обычных структурных формул оказывалось затруднительным. Следует с самого начала подчеркнуть, что это относится только к структурным формулам, но никак не к теории химического строения, всегда сохраняющей свое значение.

Приведем дискуссию о строении бензола между химиком, руководствующимся только рецептурой для написания структурных формул, и химиком, стоящим на позициях современной передовой науки, вооруженным знанием не только химии, но и физики, в ее применениях к строению молекул.

Первый химик. Согласны ли Вы с тем, что молекула бензола содержит шесть атомов углерода и шесть атомов водорода, т. е. имеет состав C_6H_6?

Второй химик. Конечно. Это твердо установлено.

Первый. Такой состав может быть согласован с четырехвалентностью углерода и одновалентностью водорода несколькими способами. Можно представить себе такие, например, формулы:

и пространственную формулу (рис. 100). Совокупность опытных данных, полученных в течение многих лет, убеждает меня в правильности первой формулы — формулы Кекуле.

Второй. Вы правы, на других формулах не стоит задерживаться. Но и формула Кекуле не передает всех свойств бензола.

Первый. Вы ошибаетесь. Как Вам известно, бензол может быть получен из трех молекул ацетилена, что естественным образом приводит к формуле Кекуле:

Рис. 100. Призматическая формула бензола.

С другой стороны, наличие двойных связей в бензоле подтверждается его способностью присоединять водород. Присоединив 6 атомов водорода, бензол превращается в циклогексан

$$+ 3H_2 \longrightarrow$$

В нем, следовательно, имеются три двойных связи. Наконец, дигалогенозамещенные бензола существуют в виде трех изомеров:

Это доказывает циклическое строение бензола в соответствии с формулой Кекуле.

Второй. Приведенные Вами аргументы неубедительны. Образование молекулы бензола из трех молекул ацетилена еще ни о чем не говорит. При химической реакции валентные связи могут перестраиваться. Верно, что бензол можно гидрировать, но он присоединяет к себе другие атомы гораздо труднее, чем обычные ненасыщенные углеводороды этиленового ряда и скорее напоминает своими свойствами насыщенный углеводород. Последний Ваш аргумент также несостоятелен. Ведь если бы формула Кекуле была правильной, то можно было бы получить два, а не один орто-дихлорбензол:

В одном из них между хлорами расположена двойная связь, в другом — единичная. Между тем известен только один изомер орто-дихлорбензола.

Первый. Все-таки бензол получается из ацетилена и гидрируется. Что касается орто-дизамещенных, то, может быть, различия в свойствах двух изображенных Вами изомеров слишком малы, чтобы их можно было разделить. Попробуйте опровергнуть меня более существенным образом.

Второй. В неправильности формулы Кекуле меня убеждают прежде всего данные физических исследований. Рентгено- и электронография показали, что молекула

бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник с осью симметрии шестого порядка (ср. стр. 126). Все шесть связей в бензоле имеют одинаковую длину 1.39 Å, промежуточную между длиной единичной (1.54 Å) и двойной (1.33 Å) связей. Таким образом, в бензоле нет единичных связей С—С и двойных связей С=С, т. е. бензол не является *циклогексатриеном*. Об этом же говорит колебательный спектр бензола. Кстати, если бы два изображенных мною изомера орто-дихлорбензола существовали, то даже не выделяя их, можно было бы установить их наличие по спектру.

Первый. Я не очень знаком с физикой и вынужден верить Вам на слово. Однако, интересуясь физическими свойствами молекул, Вы не можете не знать, что молекулярная рефракция бензола точно равна сумме рефракций трех С—С-, трех С=С- и шести С—Н-связей. Никакой экзальтации в этом случае нет. Разве это не решающее доказательство правильности формулы Кекуле?

Второй. Отсутствие экзальтации рефракции у бензола не подтверждает формулы Кекуле.

Первый. Почему?

Второй. Дело в том, что совпадение рефракции бензола с суммой рефракций трех С—С-, трех С=С- и шести С—Н-связей случайно, что доказывается значительной экзальтацией у всех замещенных бензола, начиная с толуола $C_6H_5CH_3$, и у других ароматических углеводородов, например у нафталина. В то же время энергия образования бензола превышает вычисленную по аддитивной схеме для формулы Кекуле приблизительно на 35 ккал./моль.

Первый. Я вынужден согласиться с тем, что моя конкретная аргументация не безукоризненна. Впрочем, физика — физикой, а химия — химией. Химики великолепно обходились формулой Кекуле на протяжении многих десятилетий и сделали, пользуясь ею, великое множество прекрасных работ. Между тем физики ничем не могли помочь химикам в этих важных работах.

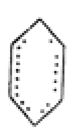
Второй. Весь вопрос в том, чего Вы хотите от структурной формулы. То, что Вы говорите об успехах химиков, совершенно справедливо. Но наука идет вперед и, опираясь на учение Бутлерова, мы требуем, чтобы

структурная формула передавала реальные свойства вещества. Никто не запрещает Вам пользоваться формулой Кекуле как вспомогательным средством, но не забывайте, что, отражая до некоторой степени реальность — шестичленное, циклическое строение бензола, эта формула в ряде отношений противоречит опытным фактам. Я не могу согласиться с Вашим отношением к физике. Еще Ломоносов говорил о физике и химии, что сии две науки так соединены между собою, что одна без другой в совершенстве быть не может. Вы становитесь на неверный путь противопоставления химических истин физическим. Здесь нет места учению о двух истинах. То, что правильно в физике, не может быть неправильным в химии, и наоборот.

Первый. Какой же формулой Вы предлагаете изображать бензол?

Второй. Любой, передающей реальные свойства бензола. Бутлеров считал написание формул вопросом второстепенным: „Помня, что дело не в форме, а в сущности, в понятии, в идее, — говорил он, — и принимая во внимание, что формулами... логически необходимо выражать настоящее частицы, т. е. некоторые химические отношения, в ней существующие, — не трудно придти к убеждению, что всякий способ писания может быть хорош, лишь бы только он с удобством выражал эти отношения“.[1]

Можно, скажем, изображать строение бензола старой формулой Тиле с нецелочисленными валентностями



так как эта формула передает равнозначность всех шести связей в бензольном кольце. Но, конечно, наше современное понимание природы связей в бензоле не имеет ничего общего с тем, что имел в виду Тиле.

Первый. Вы цитируете Бутлерова. И в то же время Вы, по-моему, противоречите его учению — единственно

---

[1] А. М. Бутлеров, Избранные работы, стр. 455.

правильной теории в органической химии. Как можно совместить с теорией Бутлерова, требующей постоянной четырехвалентности углерода, защищаемую Вами точку зрения?

Второй. Важнейшей идеей в теории Бутлерова, определяющей ее диалектико-материалистический характер, является идея о взаимном влиянии атомов в молекулах. В случае бензола это взаимное влияние несвязанных атомов настолько значительно, все связи в кольце настолько сильно взаимодействуют, что даже лучшая из всех мыслимых валентных формул, не изображающих взаимного влияния непосредственно не связанных атомов — формула Кекуле, — оказывается в противоречии с реальными свойствами бензола. Почему Вы во что бы то ни стало пытаетесь втиснуть реальность в жесткие рамки обычных структурных формул, которые считаете незыблемыми? Эти формулы с поразительным успехом передают реальные свойства великого множества соединений, но в случае, подобном рассматриваемому, они оказываются непригодными. Не делайте ошибки. Не отождествляйте учения Бутлерова с рецептом изображения формул. Обычные структурные формулы не учитывают взаимного влияния атомов, непосредственно друг с другом не соединенных. Современное представление о строении бензола целиком согласуется с учением Бутлерова, на позициях которого стоят все передовые ученые, но оно действительно противоречит формальному пониманию теории строения как рецепта для написания структурных формул.

Первый. Ну, хорошо. Я могу с Вами согласиться, что мы еще не знаем формулы бензола.

Второй. Вы меня не поняли. Мы знаем гораздо больше, чем его формулу. Мы понимаем, какова природа связей в бензоле, как ведут себя электроны, создающие эти связи. Конечно, все это не истины в последней инстанции и последующее развитие науки принесет нам безграничное множество открытий, в том числе и относящихся к бензолу. Тем не менее то, что мы знаем сейчас, очень существенно и открывает нам глаза на многое.

Первый. Какова же природа связей в бензоле?

Второй. В бензоле имеется шесть π-электронов, обладающих высокой подвижностью. Эти электроны

обобществлены во всех шести связях. Они способны перемещаться по всему кольцу. Действительно, если поместить молекулу бензола в магнитное поле, то в кольце возникает замкнутый электрический ток. Магнитные свойства бензола, определяемые этим током, полностью согласуются с представлением о свободном движении шести π-электронов по бензольному кольцу.[1] С помощью этого же представления вычисляются частоты и интенсивности в электронном спектре бензола в хорошем согласии с опытом. Наконец, оказывается, что графит, построенный из плоских слоев, каждый из которых состоит из бензольных колец, проводит электрический ток в этих плоскостях, но не перпендикулярно к ним (см. стр. 114). Так как шесть π-электронов бензола в равной мере принадлежат всем шести связям, эти связи имеют характер, промежуточный между двойными и единичными. Если хотите, мы здесь встречаемся с крайним проявлением эффекта сопряжения.

Первый. Почему же циклооктатетраен

отличен по своим свойствам от бензола? Здесь двойные связи совершенно подобны этиленовым и циклооктатетраен ведет себя как типично непредельное соединение.

Второй. Потому, что для обобществления π-электронов необходимо плоское расположение связей. Бензол — плоская молекула, а циклооктатетраен по рентгенографическим данным имеет неплоское строение. Поэтому двойные связи в нем не сопряжены и он действительно ведет себя как простое непредельное соединение.

Первый. Я не понимаю. Вы говорите о подвижности электронов. Не означает ли это, что связи в бен-

---

[1] См. ниже, стр. 216.

золе перескакивают с места на место? Ни один химик с этим не согласится и это безусловно противоречит учению Бутлерова.

Второй. Никаких „перескоков“ связей в бензоле, разумеется, нет. Связи в бензоле характеризуются постоянной длиной и постоянным расположением. На каждую связь приходится постоянное число электронов, хотя оно и не является четным, как в простых, двойных или тройных связях. Это обусловлено тем, что часть электронов молекулы, а именно ее π-электроны, обобществлена и обладает способностью двигаться по всему кольцу.

Первый. Вы рассказали мне много интересного. Мне, повидимому, придется основательно изучить современную научную литературу. Благодарю Вас.

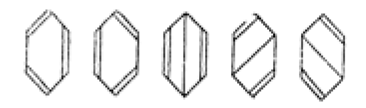
Второй. Благодарю Вас также.

О теориях электронного резонанса и мезомерии

Несколько лет назад в такой дискуссии вероятно принял бы участие и третий химик, стоящий на позициях так называемой теории электронного резонанса или мезомерии (что практически то же самое). В настоящее время трудно было бы найти сознательного сторонника этих теорий. Эти теории были подвергнуты критическому анализу широкими кругами советской научной общественности.

Что же такое электронный резонанс и мезомерия?

Американский физико-химик Паулинг и некоторые другие ученые предложили рассматривать строение молекул, подобных бутадиену и бензолу, т. е. молекул, не укладывающихся в обычную валентную структурную формулу, как результат так называемого электронного резонанса. По мысли Паулинга, молекула бензола представляет собой наложение пяти различных электронных структур, „резонирующих“ друг с другом.



Истинное строение сложной молекулы, по Паулингу, нельзя изобразить единой структурной формулой, но только совокупностью ряда формул. Для бензола таких формул немного — всего 5, но уже для нафталина, согласно теории резонанса нужно писать 42 формулы, а для антрацена — 329. Благодаря резонансу структур, как говорят сторонники этой теории, возникают отклонения от аддитивности в свойствах молекул и в частности в значении энергии образования молекул. Так, разность между энергией образования истинного бензола и фиктивного циклогексатриена Кекуле, равная примерно 35 ккал./моль, называется „энергией резонанса".

Эта теория возникла из ошибочной интерпретации одного из приближенных методов квантово-механического расчета сложных молекул. В так называемом методе электронных пар волновая функция электронов молекулы представляется специфическим образом. В этой волновой функции с каждым мыслимым распределением валентных штрихов между атомами данной молекулы сопоставляется определенное слагаемое. Можно, следовательно, записать в математической форме любую систему валентных связей и, наоборот, можно изобразить наглядно волновую функцию молекулы, написанную по этому методу, совокупностью валентных схем. Это наглядное изображение представляет собой лишь некоторый вспомогательный прием при вычислении и не находится в непосредственном соответствии с объективными свойствами молекул. Если взаимное влияние атомов и связей в молекуле мало (как, например, в метане, этилене и т. д.), то для расчета в первом приближении достаточно учесть одну такую валентную схему. Если же взаимное влияние атомов значительно (как, например, в бензоле), то квантовая химия выражает волновую функцию молекулы суммой ряда функций, с каждой из которых сопоставляется условная валентная структура. В этом случае речь идет, очевидно, о некотором приближенном математическом разложении волновой функции молекулы; качество этого приближения может быть оценено лишь путем сравнения вычисленных с его помощью величин энергии молекулы, дипольного момента и т. д. с опытными значениями. Между тем Паулинг и его последователи толкуют приближенное математическое разложение волновой функции

в сумму как некое физическое явление — как „резонанс валентных структур“.

Очевидно, что электронный резонанс рассматривается здесь как реальное явление природы. Самый термин „резонанс“ заимствован из формальной аналогии с механическим резонансом двух маятников, рассмотренной Гайзенбергом при расчете атома Не.

В действительности никакого резонанса электронов здесь не существует. Истинное, реальное распределение электронов в данном энергетическом состоянии любой молекулы является вполне определенным и единым. Во многих случаях это распределение хорошо передается обычной валентной структурной формулой. Если взаимное влияние несвязанных атомов велико (сопряженные связи, ароматика и др.), то обычная валентная формула не передает многих свойств молекулы. Однако и в таких случаях электронное строение самой молекулы едино, и последовательность связи атомов вполне определенна.

Ложное истолкование приближенных математических методов привело сторонников теорий резонанса и мезомерии к неограниченному произволу в пользовании резонансными структурами для наглядного объяснения любых свойств молекулы.

Теории резонанса и мезомерии претендовали на многое. Во-первых, их сторонники утверждали, что в основе этих теорий лежит квантовая механика. Во-вторых, они считали, что, комбинируя резонансные структуры, можно объяснить любые свойства сколь угодно сложных молекул. Обе претензии неосновательны. Теории резонанса и мезомерии никак не следуют из квантовой механики, но являются ошибочным толкованием частного метода расчета.

И теория резонанса, и теория мезомерии являются не только научно, но и философски ошибочными теориями.

В теориях резонанса и мезомерии для выяснения реальных свойств молекул вводятся фиктивные понятия резонанса, мезосостояния, энергии резонанса, не отвечающие действительности и не определяемые опытным путем. К ним полностью относятся слова В. И. Ленина: „... приближение к таким однородным и простым элементам материи, законы движения которых допускают

математическую обработку, порождает забвение материи математиками. «Материя исчезает», остаются одни уравнения... разум предписывает законы природе".[1]

Необходимо подчеркнуть, что критика теории электронного резонанса относится только к неправильной интерпретации квантово-механических расчетов молекул, но совершенно не затрагивает существа методов квантовой химии и полученных с их помощью результатов, имеющих несомненную научную ценность. В частности, важные работы в этой области были сделаны Паулингом. Этот ученый в последнее время уже не прибегает к ряду ошибочных положений созданной им теории резонанса. Эта теория практически оставлена большинством ее прежних сторонников. Советская критика теории резонанса получила широкий отклик за рубежом. В настоящее время и в зарубежной литературе почти не приходится встречаться с теорией резонанса.

Нужно указать также, что само по себе применение нескольких структурных формул для изображения строения одной молекулы еще не является ошибочным при условии ясного понимания единственности этого реального строения. К сожалению, однако, такой прием зачастую приводит к недоразумениям, основанным на привычном употреблении структурных формул: такие формулы воспринимаются как изображающие изомеры или таутомеры. Поэтому естественно и законно стремление создать такую систему структурных формул, которая передавала бы специфические свойства взаимодействующих связей, делокализацию и обобществление электронов. Подобной системы еще нет и вряд ли можно создать ее в столь же лаконичной форме, как классическая. Химия и физика за последние 50 лет продвинулись очень далеко в понимании особенностей строения молекул, которые не всегда могут быть изображены простой формулой.

Магнитные свойства ароматических соединений

Вернемся к свойствам реального бензола как молекулы со значительным взаимодействием связей. Выше упоминалось о свободном движении π-электронов по бен-

---

[1] В. И. Ленин, Соч., т. 14, стр. 294.

вольному кольцу, благодаря чему при помещении молекулы бензола в магнитное поле в ней создается замкнутый электрический ток. Рассмотрим эти явления подробнее.

Все вещества являются или парамагнитными или диамагнитными. Первые втягиваются магнитным полем, вторые выталкиваются из него.

Громадное большинство органических соединений представляет собой диамагнитные вещества. Диамагнитная восприимчивость молекулы характеризует способность ее электронной оболочки „намагничиваться" под действием магнитного поля, подобно тому, как поляризуемость выражает ее способность поляризоваться (смещаться) в электрическом поле (см. стр. 133). Так же, как и поляризуемость, диамагнитная восприимчивость имеет размерность объема — она измеряется в миллионных долях кубического сантиметра на грамм-молекулу. В отличие от поляризуемости диамагнитная восприимчивость — отрицательная величина. Именно поэтому диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля. Определить диамагнитную восприимчивость можно, измерив силу, с которой действует магнитное поле на определенное количество вещества. На рис. 101 изображена схема соответствующей установки, устройство которой понятно без особых пояснений.

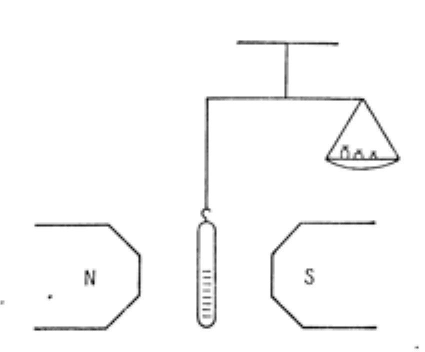


Рис. 101. Определение магнитной проницаемости.

Элементарная теория диамагнетизма сводится к следующему. Под действием магнитного поля электроны начинают двигаться по замкнутым путям — в атомах и молекулах создаются замкнутые токи. Известно, что всякий замкнутый ток аналогичен магниту (рис. 102). В диамагнитных веществах электронные замкнутые токи, возникающие под действием внешнего магнитного поля, направлены таким образом, что северный полюс молеку-

лярного или атомного магнита располагается напротив северного полюса внешнего магнита, а южный — против южного (рис. 103). Поэтому диамагнетик выталкивается полем.

Подобно поляризуемости диамагнитная восприимчивость молекулы анизотропна — неодинакова по разным направлениям. Причины этого понятны — у большинства молекул (за исключением высокосимметричных, как, например, CCl_4, SF_6) протяженность и плотность электронной оболочки по разным направлениям различны. Особенно большой оказывается анизотропия диамагнитной восприимчивости у ароматических соединений — бензола, нафталина, антрацена и т. д. Так, у бензола



Рис. 102. Эквивалентность замкнутого тока магниту.

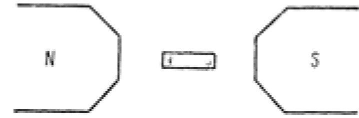


Рис. 103. Диамагнетик в магнитном поле.

диамагнитная восприимчивость в направлении, лежащем в плоскости кольца, в плоскости молекулы, равна — $37 \cdot 10^{-6}$ см³/моль, а в направлении, перпендикулярном этой плоскости, — $91 \cdot 10^{-6}$ см³/моль. У многокольчатых углеводородов это различие еще больше, достигая у фталоцианина — $839 \cdot 10^{-6}$ см³/моль (в плоскости молекулы —$143 \cdot 10^{-6}$ см³/моль, в перпендикулярном направлении —$982 \cdot 10^{-6}$ см³/моль). У молекул, не содержащих ароматических циклов, такое большое различие продольной и поперечной диамагнитной восприимчивости никогда не наблюдается. В чем же здесь дело?

Эти факты удается хорошо объяснить, исходя из предположения, что под действием магнитного поля в ароматических соединениях возникают замкнутые токи вдоль всей системы связей, образующей кольцо. Иными словами, часть электронов молекулы способна свободно обегать кольцо. Считая, что в бензоле таких электронов 6 (шесть π-электронов бензола), в нафталине — 10

и т. д., удается рассчитать поперечную диамагнитную восприимчивость бензола, нафталина и т. д. в превосходном соответствии с опытом.

Таким образом, молекулы бензола, нафталина, антрацена и т. д. обладают свойствами проводников, вернее сверхпроводников, так как π-электроны в них способны двигаться без всякого сопротивления. На рис. 104 показано схематически возникновение тока в молекуле

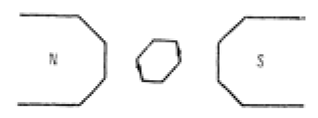


Рис. 104. Молекула бензола в магнитном поле.

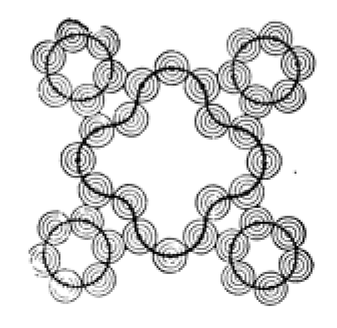


Рис. 105. Схема токов в молекуле фталоцианина.

бензола; на рис. 105 — схема замкнутых токов в молекуле фталоцианина (см. также рис. 46 и 47).

Эти замечательные факты убедительным образом доказывают обобществление π-электронов в ароматических циклах, доказывают, что π-электроны в таких молекулах являются свободными, а не прикрепленными к определенным связям.

Молекулы и металлы

Итак, молекулы ароматических соединений в некоторых отношениях подобны металлам — и в тех и в других имеются способные свободно перемещаться электроны, создающие электрический ток под действием внешнего поля. О том же свидетельствует электропроводность графита. В отличие от алмаза он проводит электрический ток так же, как металлический проводник. Это несомненно связано с тем, что графит построен из бензольных „паркетов" (см. стр. 113, рис. 39). Электроны могут свободно перемещаться вдоль этих „паркетов", но не перпендикулярно к ним.

Металлоподобными являются не только ароматические циклы, но и незамкнутые сопряженные системы связей типа бутадиена (стр. 202), каротина (стр. 203) и т. д. Это можно показать следующим образом.

Как уже говорилось (стр. 190), сопряженные системы характеризуются полосами поглощения в электронном спектре тем более длинноволновыми и тем более интенсивными, чем длиннее цепочка сопряженных связей, чем больше таких связей в ней содержится. Можно количественно рассчитать длины волн и интенсивности в спектрах таких цепочек, считая, что π-электроны могут свободно перемещаться вдоль всей цепочки.

Допустим, что в пределах молекулы π-электроны, двигаются вдоль цепочки свободно, но за пределы молекулы выйти не могут, так как для этого нужна очень большая энергия. Иными словами, можно считать, что внутри молекулы потенциальная энергия равна нулю, а на ее пределах очень велика. Электроны находятся как бы в потенциальном ящике с очень высокими стенками (рис. 106).

Определим энергетические уровни электронов в этом потенциальном ящике.

Электронные волны в нашем ящике подобны стоячим волнам, возникающим при колебаниях струны с закрепленными концами. В самом деле, поскольку на концах молекулы потенциальная энергия электронов очень велика, а плотность их мала, как показывает анализ, электронная волна в ящике выражается так:

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Здесь x — расстояние от одного из концов цепочки (рис. 107), λ — длина волны. Длина цепочки равна Nl (N — число сопряженных связей, l — длина отдельной связи). Функция ψ, квадрат которой выражает электронную плотность (см. стр. 65), должна обращаться в нуль при $x=0$ и $x=Nl$. Первое условие выполнено. Чтобы выполнялось второе условие, должно быть

$$\frac{2\pi Nl}{\lambda} = \pi n,$$

где $n = 1, 2, 3\ldots$ Следовательно,

$$\lambda = \frac{2Nl}{n},$$

т. е. на цепочке может уложиться либо половина волны, либо целая волна, либо $^2/_3$ волны и т. д. Длина волны $\lambda = 2Nl$, Nl, $^2/_3 Nl$ и т. д. (см. рис. 10). Следовательно, скорость электрона в ящике (см. стр. 61) равна

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{hn}{2mNl}.$$

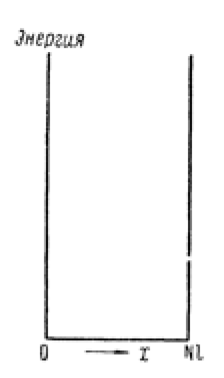


Рис. 106. „Потенциальный ящик".

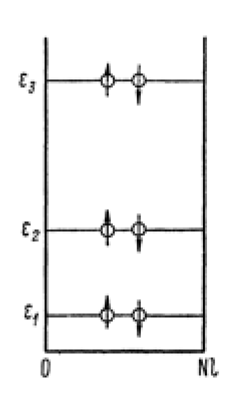


Рис. 107. Энергетические уровни в „ящике".

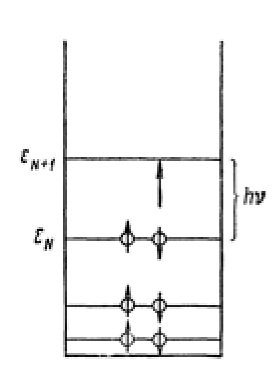


Рис. 108. Происхождение наиболее длинноволновой полосы поглощения.

Энергия электрона в ящике равна его кинетической энергии

$$\mathcal{E}_n = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}\left(\frac{hn}{2mNl}\right)^2 = \frac{n^2h^2}{8mN^2l^2},$$

т. е. либо $\frac{h^2}{8mN^2l^2}$ (при $n = 1$), либо $\frac{4h^2}{8mN^2l^2}$ (при $n = 2$), либо $\frac{9h^2}{8mN^2l^2}$ (при $n = 3$), и т. д.

Число n играет роль квантового числа. Квантованные уровни энергии электронов располагаются так, как показано на рис. 107. Спрашивается, как распределяются электроны по этим уровням?

Все сказанное относится к π-электронам. Их число в цепочке N сопряженных связей равно $2N$ — по два на каждую связь. В соответствии с принципом Паули (см. стр. 76), на каждом уровне может быть всего лишь два электрона с антипараллельными спинами. Следовательно, $2N$ электронов занимают N энергетических уровней молекулы от $n=1$ до $n=N$. Энергия уровня с $n=N$ равна

$$\mathscr{E}_N = \frac{h^2}{8ml^2}.$$

Самая длинноволновая полоса поглощения, т. е. полоса, обладающая наименьшей частотой, возникает при переходе с уровня $n=N$ на уровень $n=N+1$ (рис. 108). Спектральная частота, соответствующая этому переходу, равна

$$\nu = \frac{1}{h}(\mathscr{E}_{N+1} - \mathscr{E}_N) = \frac{h}{8mN^2l^2}[(N+1)^2 - N^2] =$$

$$= \frac{h}{8mN^2l^2}(2N+1)$$

и соответствующая длина световой волны

$$\Lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{8mcN^2l^2}{h(2N+1)}.$$

Опытная зависимость длины световой волны Λ, поглощаемой N-членной цепочкой сопряженных связей, от числа N совпадает с вытекающей из этой формулы. Теоретические значения интенсивностей полос поглощения также согласуются с опытом.

Такого рода квантово-механические расчеты дают хорошие результаты и для ароматических циклов. Более того, пользуясь тем же методом, удается дать качественное квантово-механическое объяснение как обычному эффекту сопряжения, так и интересным явлениям сопряжения единичных связей, изучаемым в последнее время А. Н. Несмеяновым и его школой.

Конечно, аналогия между сопряженными системами связей в молекулах и металлами имеет ограниченное значение и наш потенциальный ящик является грубой моделью. Тем не менее она отражает реальные свойства

молекул. Дальнейшее уточнение расчетов может оказаться ценным для объяснения ряда интересных свойств органических соединений, в частности красителей.

Транс-влияние в комплексных соединениях

В заключение рассмотрим еще два типа проявлений взаимного влияния атома и связей в молекулах.

Одним из важнейших разделов неорганической химии являются комплексные соединения. В этой области науки значительную роль сыграли Вернер и Л. А. Чугаев.

Начиная с 1920 г. преемник Л. А. Чугаева И. И. Черняев проводит фундаментальные исследования, посвященные открытой им закономерности так называемого транс-влияния. Суть его можно изложить на примере комплексных соединений двухвалентной платины

$$\mathrm{I}\ \left[\begin{matrix} {}^{1}Cl \\ H_3N \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl^{2} \\ Cl^{3} \end{matrix}\right]^{-} K^{+}$$

и

$$\mathrm{II}\ \left[\begin{matrix} {}^{2}H_3N \\ {}^{1}H_3N \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} NH_3{}^{3} \\ Cl \end{matrix}\right]^{+} Cl^{-}$$

Структурные исследования показывают, что эти соединения имеют плоское строение. В молекуле

$$\mathrm{III}\ \left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right]^{--} K_2^{+}$$

все четыре атома хлора равноценны, обладают одинаковой реакционной способностью. При замещении одного из атомов хлора молекулой аммиака, т. е. при переходе к молекуле I, эта равноценность исчезает. Атом Cl, находящийся в транс-положении относительно NH_3 (отмеченный цифрой 2), оказывается наименее реакционноспособным, напротив, атомы ^{1}Cl и ^{3}Cl легко вступают в химические реакции. Если заменить три из четырех атомов Cl на NH_3 (молекула II), эти три аммиака, в свою очередь, оказываются неравноценными. Наибольшей реакционной способностью обладает аммиак, отмеченный цифрой 2 — находящийся в транс-положении относи-

тельно Cl. Явления такого типа наблюдаются во многих комплексных соединениях.

Очевидно, что здесь мы сталкиваемся с очень ярким случаем взаимного влияния непосредственно не соединенных друг с другом атомов.

Закономерность транс-влияния имеет большое значение для химии комплексных соединений. Исследованию его природы посвящен ряд важных работ, из которых наиболее существенные сделаны А. А. Гринбергом, Б. В. Некрасовым и Я. К. Сыркиным. Тем не менее до сих пор в природе этого явления имеется много неясного.

Поворотная изомерия

Наконец, обратимся к другим явлениям.

Мы видели, что при наличии в молекуле двойной связи возможна пространственная изомерия специфического типа — цис-транс-изомерия (стр. 119). В соединениях с единичными связями, например у дихлорэтана (рис. 109), не удается выделить изомеры такого рода. Прежде считалось, что атомы и их группы могут свободно вращаться вокруг единичной связи, так как радикалы, соединенные с двумя различными атомами углерода друг с другом не взаимодействуют. Поэтому любые конфигурации молекулы, изображенной на рис. 110, получающиеся при вращении одной CH_2Cl-группы относительно другой, равновероятны, и цис-изомер мгновенно переходит в транс- и наоборот. В случае двойной связи этого нет, так как ею фиксируется определенная плоскость, что вполне понятно с точки зрения квантово-механической теории направленных валентностей.

Однако современные исследования термодинамических свойств молекул опровергли представление о свободном вращении вокруг единичных связей. Оказалось, что, например, для поворота в молекуле этана $H_3C—CH_3$ одной метильной группы относительно другой вокруг единичной С—С-связи на 120° нужно затратить энергию, равную 2750 кал./моль. Это происходит потому, что атомы водорода, принадлежащие различным метильным группам и не связанные непосредственно валентными силами, все же взаимодействуют друг с другом. Взаимодействие это сводится к взаимному отталкиванию атомов

водорода, вследствие чего они стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. На рис. 110 показана структура молекулы этана, спроектированная на плоскость, перпендикулярную к С—С-связи.

Взаимодействие не связанных друг с другом атомов таких молекул, как дихлорэтан, приводит к неравноценности различных конфигураций, получаемых при поворотах *одной* группы относительно другой вокруг С—С-связи.

На рис. 111 показаны две неравноценных конфигурации дихлорэтана. Они отличаются друг от друга своими

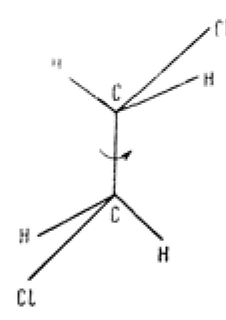


Рис. 109. Внутреннее вращение в 1,2-дихлорэтане.

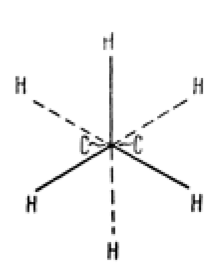


Рис. 110. Строение молекулы этана (проекция на плоскость, перпендикулярную С—С-связи).

свойствами и называются поворотными изомерами. Поворотные изомеры не могут быть разделены химическими средствами, так как они очень быстро превращаются друг в друга. Дихлорэтан представляет собой динамическую смесь поворотных изомеров; их относительное содержание в смеси зависит от температуры.

Поворотные изомеры обнаруживаются по колебательным спектрам. Время существования каждого из них имеет порядок величины 10^{-10} сек., но за этот период молекула совершает тысячи колебаний. Поэтому каждый поворотный изомер успевает дать свой спектр, а у разных изомеров эти спектры различны.

Установленное методами спектроскопии, а также с помощью измерений температурного хода дипольного

момента и оптической активности явление поворотной изомерии служит убедительным доказательством взаимодействия атомов, не связанных непосредственно валентными силами. Это явление представляет большой интерес для органической химии и для физики молекул. Исходя из поворотной изомерии, советские ученые разрабатывают новую теорию высокополимеров — длинных цепных молекул, из которых состоят каучук, пластмассы и другие важные вещества. Она позволяет связать физико-механические свойства таких веществ с их химическим строением.

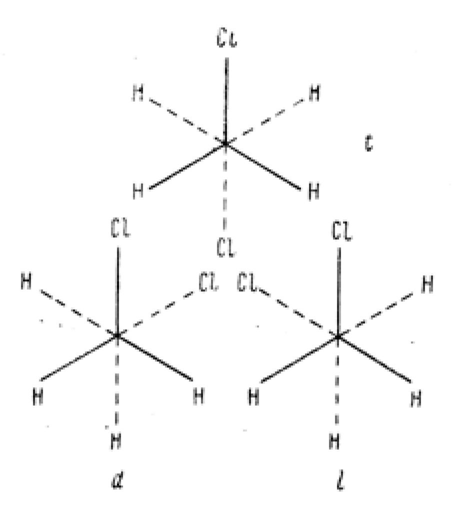


Рис. 111. Поворотные изомеры 1,2-дихлорэтана.

Современное учение о строении молекул, построенное на основе трудов Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова и других великих ученых, развивается в тесном взаимодействии физической и химической науки. Очень многого мы еще не знаем и пока не можем понять. Тем не менее с каждым днем приближается то время, когда наука о строении молекул разовьется настолько, что с ее помощью удастся объяснить и предсказывать течение важных химико-технологических процессов и свойства важнейших материалов.

ЛИТЕРАТУРА

В. И. Ленин. Материализм и эмпириокритицизм. Соч., т. 14.
Ф. Энгельс. Диалектика природы. 1952.

Глава I

М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., Изд. АН СССР, 1950—1951, тт. 1 и 2.
Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат; 1953.

Глава II

А. М. Бутлеров. Избранные работы. Изд. АН СССР, 1951.
А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Госхимиздат, 1953.

Глава III

Д. И. Менделеев. Основы химии, т. 1—2, 13 изд., М.—Л., 1947.
О. Блэквуд, Э. Хэтчинсон, Т. Осгуд, А. Рюэрк, В. Сент-Петер, Д. Скотт, А. Уорсинг. Очерки по физике атома. Гостехиздат, 1941.
Э. В. Шпольский. Атомная физика, тт. I и II. Гостехиздат, 1953.
Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. Гостехиздат, 1949.

Глава IV

В. Гайтлер. Элементарная квантовая механика. Иноиздат, 1948.
Э. Ферми. Молекулы и кристаллы. Иноиздат, 1947.
М. Г. Веселов. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. Гостехиздат, 1955.

Глава V

А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий. Основы кристаллографии. Изд. АН СССР, 1940.
К. Лонсдейл. Кристаллы и рентгеновские лучи. Иноиздат, 1952.

Глава VI

Ч. Смайс. Диэлектрическая постоянная и структура молекул. ОНТИ, 1937.

М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. Гостехиздат, 1951.

Г. С. Ландсберг. Оптика. Гостехиздат, 1953.

Глава VII

Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. Иноиздат, 1949.

М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, тт. 1 и 2. Гостехиздат, 1949.

А. Н. Теренин. Фотохимия красителей. Изд. АН СССР, 1947.

Глава VIII

Состояние теории химического строения в органической химии. Изд. АН СССР, 1954.

М. В. Волькенштейн. Внутримолекулярные взаимодействия и оптика. Статья в сб. „Проблемы физической оптики“, Гостехиздат, 1951.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

*

Редактор Издательства *Ю. А. Эшман*
Технический редактор *А. В. Смирнова*
Корректоры *Н. А. Браиловская* и
Н. И. Тарноградская

*

РИСО АН СССР № 5329. Пл. № 41—111В.
М—44194. Подписано к печати 12/IX 1955.
Бумага 84×108 1/32. Бум. л. 3 5/8. Печ. л. 11.89.
Уч.-изд. л. 12.22 + 4 вкл. (0.29 уч.-изд. л.).
Тираж 14000. Зак. № 149. Цена 3 р. 80 к.

1-я тип. Издательства АН СССР. Ленинград,
В. О., 9 линия, д. 12.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
26	13 снизу	в хлористом эфире	в хлористом метиле
74	13 сверху	$= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi}$.	$= \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$.
83	2 „	соответственно, минимальна	соответственно, максимальна
145	Таблица 10, 1-й столбец	Дихлорэтил	Дихлорэтилен
161	12 сверху	(рис. 72).	(рис. 73).
173	Подпись под рис. 84	*д* — конденсатор,	*д* — конденсор,

М. В. Волькенштейн. Молекулы и их строение.